

**REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POULAIRE**



**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR**

**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE 20 AOUT 1955 SKIKDA**

**FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE**

**DÉPARTEMENT DE PETROCHIMIE**

## **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER**

**FILIERE** : Industries Pétrochimiques

**OPTION** : Pétrochimie Et Procèdes Des Polymères

*Thème :*

---

# **Synthèse Et Caractérisation Des Composites A Base De Poly-aniline , Argile Et Extrait De Noyaux De Myrtes**

---

Soutenu : le / 07 /2023.

**Présentés par :**

BELKHIR Islam Madjeddine

TOUAFEK Aïmed Eddine

**Encadrée par :**

Mme TABET Habiba

Année universitaire : 2022/2023.

## *Remerciement*

Nous remercions tout d'abord dieu tout puissant de nous avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés

Nous remercions toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon stage et qui m'ont aidée lors de la rédaction de ce mémoire.

Nous voudrions dans un premier temps remercier, nos directeur de mémoire madame tabet habiba , pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter nos réflexion.

Nous remercions également toute l'équipe pédagogique de Université 20 Août 1955 SKIKDA

et les intervenants professionnels responsables de nos formation, pour avoir assuré la partie théorique de celle-ci.

Nous ne pouvons pas oublier toute nos reconnaissance, pour leur aide dans la réalisation de ce mémoire

Nous adressons nos sincères remerciements aux membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de juger ce travail.

Enfin, tous nos remerciements vont à ceux qui, de près ou de loin nous ont apporté leur aide. Nous pensons bien évidemment à tous ceux qui se sont montrés disponibles jusqu'au dernier moment.

## DEDICASE

- A mon grand-père «EL-HAGJ MOUSSA »
- A mes chers parents en reconnaissance de tous leurs sacrifices et leur soutien en toutes circonstances.
- A ma sœur et mon frère: pour leurs encouragements et leur formidable soutien.
- Une pensée toute particulière aux familles belkhir et chouaker
- A mes amis, et collègues
- A tous ceux qui me sont chers.^^

ISLAM

## DEDICASE

A mes chers parents Abdellah et Habiba, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

A mon grand frère Abderraouf pour son appui et son encouragement.

A mes chères sœurs Amina, Asma et Roumaïssa pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.

A mes grand-mères Saada et Khadija pour leurs prières.

A toute ma famille Touafek et Mokhnache pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible,

Merci d'être toujours là pour moi.

*ATMED*

## *Sommaire*

Remerciement	
Dédicace	
Résumé	
Sommaire.....	I
Liste des figures .....	V
Liste des tableaux.....	IX
Liste des abréviations.....	X
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	3

### **CHAPITRE I : Les polymères conducteur**

I-1. Introduction.....	04
I-2. Historique.....	04
I-3. Types des polymères conducteurs.....	06
I-4. Structure générale des polymères conducteurs.....	07
I-5. Phénomènes de conduction.....	08
I.5.1. Molécules conjuguées.....	08
I.5.2. Systèmes conjugués.....	08
I.5.3. Modèle de bandes des polymères conducteurs.....	09
I-6. Théorie de la conduction dans les polymères conducteurs.....	09
I-7. Synthèse des polymères conducteurs.....	11
I.7.1. Synthèse par voie chimique.....	11
I.7.2. Synthèse par voie électrochimique.....	12
I-8. Principe de dopage.....	13
I-9. Propriétés des polymères conducteurs.....	16
I-10. Application des polymères conducteurs .....	17
Références bibliographiques.....	20

## **CHAPITRE II : Le Poly-aniline**

II.1 Introduction .....	23
II.2 Historique .....	24
II.3 Structure chimique de polyaniline .....	25
II.4 Dopage de polyaniline .....	27
II.5 propriété de polyaniline .....	29
a. Les propriétés électriques .....	29
b. Les propriétés optoélectroniques .....	29
Références bibliographiques.....	30

## **CHAPITRE III : Généralité sur le myrte commun et les argiles**

### **Le myrte commun**

III.1 Introduction.....	33
III.2 Taxonomie du myrte commun.....	34
III.3 Aspect économique.....	34
III.4 Les composés volatils du myrte commun.....	34
III.5 Les flavonoïdes du myrte commun.....	36

### **L'Argile**

III.6 Introduction.....	39
III.7 Les types des minéraux argileux.....	40
III.8 la montmorillonite.....	42
III.9 Microstructure de la Montmorillonite.....	43
III.10 Capacité d'échange cationique (CEC) .....	44
III.11 Nanocomposites à matrice polymère .....	45
III.12 Structure des nanocomposites .....	45
III.13 Applications.....	46

Références bibliographiques.....	47
----------------------------------	----

## **CHAPITRE IV: Matériaux et technique**

IV. 1. Introduction .....	51
IV.2. Matériaux utilisés .....	51
IV.3. Préparation des composites .....	53
IV.3.1. Préparation de l'extrait des noyaux des myrtes (ENM) .....	53
a. Prélèvement.....	53
b. Préparation de la poudre .....	54
c. Extraction solide-liquide (macération) de la poudre du Noyaux des myrtes (ENM) .....	55
IV.3.2. Synthèse d'une Polyaniline.....	58
IV.3.2.1. Protocole expérimental.....	58
a. Préparation des solutions.....	58
b. Réaction de synthèse PANI.....	60
c. Filtration.....	62
d. Séchage.....	63
IV.3.3. Préparation de l'argile .....	64
IV.3.3.1. Broyage de l'argile.....	64
IV.3.3.2. Tamisage d'argile.....	65
IV.3.3.3 .Purification de l'argile.....	65
IV.3.3.4 Préparation de la bentonite sodique.....	66
IV.3.3.5 Lavage, rinçage et séchage de l'argile.....	67

IV.4. Techniques.....	67
IV.4.1 Détermination de la conductivité électrique.....	67
IV.4.2. Le Microscope électronique a balayage (MEB) .....	68
IV.4.3 Spectrophotométrie UV-VIS .....	69
IV.4.4. Diffraction des rayons X(DRX) .....	70
IV.4.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) .....	72
IV.4.5.1.Définition .....	72
IV.4.5.1.Principe de la spectroscopie IR-TF .....	72

## **CHAPITRE V: Résultat et discussions**

V.1. Introduction .....	74
V.2. Détermination de rendement de l'extrait .....	74
V.3. Détermination de rendement de réaction de synthèse de PANi.....	74
V.4. les charges d'extrait et d'argile dopé :.....	75
V .5.Caractérisation par spectroscopie IRTF.....	75
V .6.Résultats d'analyses UV visible .....	85
V .7.Mesure de la conductivité électrique .....	90
V .8.Résultat de Microscope électronique a balayage ( MEB).....	92
V .9.Résultat de Diffraction des rayons X(DRX).....	95
Conclusion générale .....	96

## Listes des figures :

<b>Figure I.1 :</b> Représentation des différentes structures des polymères conducteurs .....	07
<b>Figure I.2 :</b> Orbitales moléculaires dans les polymères conducteurs .....	09
<b>Figure I.3 :</b> Schéma de bande des matériaux isolants ,semi-conducteurs et conducteurs ..	10
<b>Figure I.4 :</b> Représentation des différents porteurs de charge dans les polythiophènes ...	10
<b>Figure I.5 :</b> Schéma de bandes du dopage progressif d'un polymère conducteur .....	11
<b>Figure I.6 :</b> Représentation des différents types de dopage (négatif <b>n</b> ;positif <b>p</b> ) .....	14
<b>Figure I.7 :</b> Représentation d'un radical cation "polaron" formé par l'extraction d'un électrode la chaîne du polyacétylène (a;.b). La migration du polaron est représentée dans (c ;d;.e) .....	16
<b>Figure I.8 :</b> Evolution de conductivité électrique des polymères conjugués sous dopage .	18
<b>Figure II.1 :</b> poly-aniline en état solide (poudre) .....	23
<b>Figure II.2 :</b> Formule chimique du monomère d'aniline .....	39
<b>Figure II.3 :</b> Formule générale de la polyaniline.....	42
<b>Figure II.4 :</b> Formule chimique de polyaniline base ,leucoemeraldine, emeraldine et pernirraniline .....	43
<b>Figure II.5 .</b> Mécanisme de dopage par oxydation et par protonation.....	43
<b>Figure II.6:</b> Changement de la couleur d'un dépôt de la PANi lors d'un cycle voltamétrique .....	46
<b>Figure III.1 .</b> Structure d'un nanocomposite.....	38
<b>Figure III.2 .</b> Microstructure de la montmorillonite.....	39
<b>Figure III.3.</b> Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate.....	42
<b>Figure III.4 .</b> Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	43
<b>Figure III.5 .</b> Structure de nanocomposites à matrice polymère.....	43
<b>Figure III.6 :</b> Structure de nano-composites à matrice polymère.....	46
<b>Figure IV.1 .</b> L'arbre de myrtes .....	54

<b>Figure IV.2.</b> Noyaux des myrtes.....	54
<b>Figure IV.3 .</b> Poudre de noyaux des myrtes.....	55
<b>Figure IV.4.</b> Agitation du mélange pondant 24h.....	56
<b>Figure IV.5.</b> Montage de filtration.....	56
<b>Figure IV.6.</b> Montage de l'évaporateur rotatif.....	57
<b>Figure IV.7.</b> L'extrait Après Séchage.....	58
<b>Figure IV.8.</b> Réparation la solution de persulfate d'acide sulfurique.....	58
<b>Figure IV.9.</b> Préparation la solution de persulfate d'ammonium.....	59
<b>Figure IV.10.</b> Préparation la solution d'aniline.....	59
<b>Figure IV.11.</b> Montage de synthèse de poly aniline.....	60
<b>Figure IV.12.</b> Début de changement de couleur de polyaniline.....	61
<b>Figure IV.13.</b> Polyaniline après changement de couleur (vert foncé).....	61
<b>Figure IV.14.</b> Filtration .....	62
<b>Figure IV.15.</b> Polyaniline obtenu après la filtration.....	62
<b>Figure IV.16.</b> L'étuve.....	63
<b>Figure IV.17.</b> Polyaniline après le séchage.....	63
<b>Figure IV.18.</b> Broyage manuel d'argile.....	64
<b>Figure IV.19.</b> schéma du traitement préliminaire de l'argile.....	66
<b>Figure IV.20.</b> Schéma récapitulatif du traitement sodique de l'argile.....	66
<b>Figure IV.21.</b> Mesure de la conductivité.....	67
<b>Figure IV.22.</b> Le Microscope électronique a balayage.....	68
<b>Figure IV.23.</b> Schéma de principe du spectrophotomètre.....	69
<b>Figure IV.24.</b> Schéma de principe du spectrophotomètre.....	70
<b>Figure IV.25.</b> Famille de plans cristallins en condition de Bragg.....	71
<b>Figure IV.26.</b> Principe de fonctionnement de la spectroscopie IR-TF.....	72
<b>Figure V.1.</b> Spectres FTIR de PA01(a) et PA02(b).....	76

<b>Figure V.2.</b> Spectres FTIR de PA01(a) et PA03(b).....	77
<b>Figure V.3.</b> Spectres FTIR de PA01(a) et PA04(b).....	78
<b>Figure V.4.</b> Spectres FTIR de PA01(a) et PA05(b).....	79
<b>Figure V.5.</b> Spectres FTIR de PA01(a) et PA06(b).....	80
<b>Figure V.6.</b> Spectres FTIR de PA04(a) et PA05(b), PA07(c) .....	81
<b>Figure V.7.</b> Spectres FTIR de PA04(a) et PA06(b) PA08(c).....	82
<b>Figure V.8.</b> Spectres FTIR de PA03(a) et PA05(b) PA09(c) .....	83
<b>Figure V.9.</b> Spectres FTIR de PA03(a) et PA06(b) PA10(c).....	84
<b>Figure V.10.</b> spectre d'absorption optique de le polyaniline vierge.....	85
<b>Figure V.11.</b> spectre d'absorption optique de PA01 PA02 PA03 PA04.....	86
<b>Figure V.12.</b> spectre d'absorption optique de PA01 PA05 PA06.....	87
<b>Figure V.13.</b> spectre d'absorption optique de PA04(a) PA05(b) PA06(c) PA07(d) PA08(e).....	88
<b>Figure V.14.</b> spectre d'absorption optique de PA03(a) PA05(b) PA06(c) PA09(d) PA11(e).....	89
<b>Figure V.15.:</b> courbe représente la conductivité en fonction type argile.....	90
<b>Figure V.16.</b> courbe représente la conductivité en fonction de taux de l'extrait.....	91
<b>Figure V.17.</b> courbe représente la conductivité en fonction de taux de l'extrait et d'argile.....	91
<b>Figure V.18.</b> Pani vierge.....	92
<b>Figure V.19.</b> pani/ argile brut.....	92
<b>Figure V.20.</b> Pani / argile sodique.....	92
<b>Figure V.21.</b> pani/ argile purifie.....	92
<b>Figure V.22.</b> pani vierge .....	93
<b>Figure V.23.</b> Pani/extrait 1.5%.....	93
<b>Figure V.24.</b> pani/extrait 1%.....	93
<b>Figure V.25.</b> Pani vierge.....	94

<b>Figure V.26.</b> Pani/extrait1%/ argile purifie .....	94
<b>Figure V.27.</b> pani/extrait1.5%/argile purifie .....	94
<b>Figure V.28 :</b> Pani/extrait1.5%/argile sodique.....	94
<b>Figure V.29 :</b> pani/extrait1%/ argile sodique.....	94
<b>Figure V.30 :</b> Résultat de diffraction des rayons X des argiles (brut, sodique, purifie) ...	95

## Listes des tableaux

<b>Tableau I.1.</b> Représentation des différents Dopants utilisés pour la synthèse des polymères conducteurs.....	16
<b>Tableau III.1.</b> Dimension caractéristiques des principales charges utilisées.....	40
<b>Tableau III.2 .</b> Classification des principaux groupes de minéraux argileux.....	41
<b>Tableau V.1.</b> les charges utilise dans le dopage de poly-aniline.....	75
<b>Tableau V.2.</b> Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de PA01 et PA02.....	76
<b>Tableau V.3.</b> Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de PA01 et PA04.....	78
<b>Tableau V.4.</b> Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de PA01 et PA05.....	79
<b>Tableau V.5.</b> Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de PA01 et PA06.....	80
<b>Tableau V.6.</b> Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de PA04, PA05 et PA07.....	81
<b>Tableau V.7.</b> Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de PA04, PA06 et PA08.....	82
<b>Tableau V.8.</b> Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de PA03, PA05 et PA09.....	83
<b>Tableau V.9.</b> Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de PA03, PA06 et PA10.....	84

## Listes des Abréviations

<b>PANi</b> :	Polyaniline
<b>PPy</b> :	Polypyrrole
<b>PCE<sub>x</sub></b> :	Polymères conducteurs ioniques
<b>PCEI</b> :	Polymères conducteurs électroniques intrinsèques
<b>HOMO</b> :	Bande de valence
<b>LUMO</b> :	Bande de conduction
<b>PNB</b> :	Pernigraniline base
<b>PSA</b> :	Persulfate d'ammonium
<b>LEB</b> :	Leucoéméraldine base
<b>PCI</b> :	Polymères conducteurs ioniques
<b>BV</b> :	Bande de valence
<b>BC</b> :	Bande de conduction
<b>PB</b> :	Pernigraniline base
<b>EB</b> :	Emeraldine base
<b>ES</b> :	Emeraldine sel
<b>p</b> :	Positif
<b>n</b> :	Négatif
<b><math>\rho</math></b> :	Résistivité transversale
<b>E<sub>g</sub></b> :	Energie du gap
<b><math>\sigma</math></b> :	Conductivité électrique

**INTRODUCTION**

**Générale**

## **Introduction générale**

De nos jours, il est impossible d'ignorer l'importance des plastiques dans le développement des nouvelles technologies. En effet, ils sont présents dans tous les domaines, de l'alimentaire à l'aérospatiale en passant par les cosmétiques. Ils sont légers, simples à mettre en œuvre et ont un prix de revient nettement plus bas que la majorité de leurs concurrents.

La découverte en 1977 [1] du premier polymère conducteur intrinsèque (PCI), le polyacétylène, a élargi les domaines d'application des polymères en leur ouvrant les portes de la conduction électrique jusque-là réservée aux métaux et aux matériaux semi-conducteurs. Les nouveaux développements sont par exemple, la réalisation de batteries légères, de capteurs, de blindages électromagnétiques, de composants électroniques ou encore d'écrans couleurs souples.

Les polymères conducteurs sont des matériaux organiques possédant une structure conjuguée, c'est à dire présentant une alternance de liaisons simples assurant la cohésion du squelette carboné, et de liaisons doubles où les électrons  $\pi$  sont plus ou moins délocalisés le long de la chaîne [2]. Contrairement à ce que l'on pourrait attendre des polymères conjugués unidimensionnels, les polymères conducteurs, sont alors essentiellement de type isolant ou semi-conducteur et non métallique. Il est aujourd'hui bien connu qu'il est possible d'augmenter la conductivité électronique de ces matériaux (qui présentent des électrons faiblement liés (électrons  $\pi$ )) en les dopant par oxydo-réduction avec des accepteurs (oxydants) ou des donneurs (réducteurs) d'électrons. On dit de ces polymères qu'ils sont électro-actifs [3].

En 1985, MacDiarmid et al [4] mettent au point la synthèse de la polyaniline (Pani). Cette dernière est de plus en plus utilisée, en raison de son faible coût de synthèse comparé aux autres polymères conducteurs, de son dopage et de sa mise en œuvre aisée, de sa bonne stabilité à l'air ambiant et surtout de ses bonnes propriétés de conduction électronique permettant d'atteindre des conductivités macroscopiques supérieures à  $10^2 \text{ S.cm}^{-1}$ . De plus, la polyaniline constitue un cas à part parmi les polymères conducteurs puisqu'elle a la particularité de pouvoir passer d'un état semi-conducteur à un état conducteur non seulement par dopage redox, mais également par dopage acide-base [5].

Au début des années 90, une nouvelle famille de matériaux est née, connue sous le nom « Nanocomposites ». Ils sont caractérisés par la dispersion de particules de l'ordre du

nanomètre dans les matrices polymériques [6]. Ceci engendre une nette amélioration des propriétés mécaniques et électriques du polymère, pour de faibles fractions en poids de la charge dispersée.

L'objectif de cette étude est synthèses et caractérisations des nanocomposites polyaniline \_argile\_ENM(extrait de noyaux de myrtus) dans le but d'étudier les variations des propriétés électriques des matériaux obtenus en fonction du taux de charge en argile et ENM.

Nous avons réparti le mémoire en cinq chapitres :

➤ *Partie théorique*

**Le premier chapitre** expose des généralité sur les polymères Conducteurs ( type des polymère conducteur ,structure , phénomène de conduction , propriété et application) .

**Le deuxième chapitre** une description détaillée de la polyaniline, de ses modes de synthèse et de ses propriétés et applications.

**Le troisième chapitre** des généralités sur les argiles et le myrte.

➤ *Partie expérimentale*

**Le quatrième chapitre** présenté les matériaux et mode de préparation utilisé dans ce travail (l'extraction , préparation de l'argile et le dopage de PANi )ainsi les déférentes méthodes de caractérisations

**Le cinquième et dernier chapitre** regroupé les résultats obtenus et la discussion des phénomènes observé.

Enfin, on termine par une conclusion et perspectives.

**Référence bibliographiques**

- [1] M. Bouhadid. Conception, caractérisations et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques, Thèse doctorat de Université de PAU et des Pays de l'Adour-France. p21 (2008)
- [2] E. M. Conwell, Handbook of Conductive Molecule and Polymer, John Wiley & sons ltd, vol: 4 (1997).
- [3] P. Burt, J. Chem. Soc., (1910), 1171.
- [4] K. Lee, S. Cho, S.H. park, A.J. Heeger, C.W. Lee, S.H. Lee. Nature, 441. P65 (2006).
- [5] A.Pron. tetra- et polyaniline dopées par des acides n-alcanesulfoniques: structures et propriétés électroniques ;Thèse doctorat de l'universite joseph fourier-grenoble i .p 7 (2007).
- [6] K. Masaya, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 42, p. 819-824 (2004).

# Chapitre I

## Les polymère conducteur

## I-1. Introduction

La plupart des matériaux polymères connus à ce jour se comportent comme de bons isolants électriques. Toutefois, une catégorie particulière de polymères connus sous le nom de « polymères conducteurs » manifeste des comportements électriques tout à fait étonnants [1].

Suite à une simple chimie d'oxydo-réduction qualifiée de dopage chimique (insertion de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons), la conductivité électrique de polymères conducteurs a augmenté par plus de 10 ordres de grandeur [2].

L'intérêt pour les polymères conducteurs provient essentiellement de la possibilité de combiner en un seul matériau les propriétés électriques des métaux aux propriétés mécaniques et autres des polymères, à savoir, entre autres, plasticité, légèreté, facilité de mise en œuvre et prix de revient modéré [1].

Cette combinaison unique des propriétés qu'offrent les polymères conducteurs les rend de bons remplaçants dans des dispositifs électroniques comme les transistors, les diodes luminescentes, les cellules photovoltaïques, les sondes biochimiques, la protection contre la corrosion des métaux, protection de décharge électrostatique, interférence électromagnétique et beaucoup d'autres applications potentielles [3].

## I-2. Historique:

Née dans le dernier quart du XX<sup>ème</sup> siècle, la science des polymères conducteurs (PCs) est donc vue comme explosive à la manière des nouvelles formes du carbone (fullerènes, nanotubes) et des supraconducteurs à haute température critique ; sa croissance se mesure par décennie [5] aux rythmes des publications sur le thème.

L'histoire des polymères conducteurs et semi-conducteurs est bien sûr liée à celle des polymères conjugués et des complexes donneurs – accepteurs. Depuis les années 60, les complexes du polyvinylcarbazole sont utilisés en reprographie (grâce à ses propriétés photo conductrices). Un théoricien avait prédit dès 1964 (W.A.Little) l'existence des polymères supraconducteurs avec un modèle en « colonne vertébrale ». Mais on peut considérer que la « saga » des polymères conducteurs électroniques démarre vraiment avec la synthèse en film du polyacétylène  $(CH)_x$  que l'on peut considérer dans ce domaine comme le polymère conjugué type [6].

Le développement le plus important de l'étude des polymères conjugués et conducteurs a commencé avec l'intérêt placé dans le polyacétylène (PA). La synthèse du PA a été réalisée par Natta et al. vers la fin des années 50, en utilisant un catalyseur de Ziegler–Natta, une méthode qui est toujours importante de synthèse. Il est observé que la conductivité de PA à température ambiante, peut atteindre  $10^{-6}$  S/cm, une valeur encore valable aujourd'hui et qui a pu être améliorée par trois à quatre ordres de grandeur par exposition aux accepteurs d'électrons, tout de même les conductivités atteintes restent des valeurs modestes par rapport à ce qui se fait de nos jours. Cette nouvelle approche a été la base de deux découvertes faites dans les années 70 [7]. Le premier était une modification de la synthèse de Natta, faite par le chimiste japonais *Shirakawa*. Après dopage, ce polymère atteint une conductivité électrique de l'ordre de  $10^3$  S/cm [8].

Le deuxième était la mise en évidence d'une conductivité du type métallique ( $10^3$  S/cm) avec le polynitrure de soufre  $[(-S=N-)_x]$ . Cette propriété remarquable suscita en effet l'intérêt de la communauté scientifique, qui proposera rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues [9]. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs *MacDiarmid*, *Heeger* et *Shirakawa*, découvrirent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (c'est le phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état isolant à celui de conducteur. Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées. Les travaux de ces trois chercheurs dans le domaine, ont été récompensés par un prix Nobel en 2000 [10].

L'intérêt porté aux polymères conducteurs a été relancé en 1977 une amélioration de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) de 10 ordres en dopant du polyacétylène par l'iode ou d'autres accepteurs [7,8,11]. En 1987, Naarmann et al. ont signalé le début d'une nouvelle génération des polymères conducteurs avec des conductivités de l'ordre de  $10^4$  S/cm, comparable à celle des métaux traditionnels comme le cuivre, par dopage du polyacétylène [11].

En continuant à améliorer les performances de ces matériaux, Tsukamoto a pu augmenter sa conductivité du polypyrrole (PPy) jusqu'à 10 S/cm, puis par polymérisation électrochimique en 1991 avec polypyrrole, dopé par  $PF_6^-$ , à basse température, il a pu obtenir pour la première fois un polymère conducteur dopé d'une stabilité significative pour des températures en dessous de 20 K. Par le développement d'un processus de dopage

par contre ion il a pu augmenter la conductivité de la polyaniline (PANi) jusqu'à 300 - 400S/cm dopé d'une bonne stabilité dans un domaine de température entre 160 et 300K.

En 1992, avec la synthèse des polyalkylthiophènes (PAT) des matériaux dopés d'une conductivité de l'ordre de  $10^3$  S/cm ont pu être élaborés[11].

Depuis, donc la mise au point du polyacétylène on peut dire que de nombreux polymères conducteurs, avec des conductivités pouvant atteindre  $10^4$  S/cm, ont été synthétisés, étudiés et même commercialisés, on peut citer de ces polymères conjugués le polypyrrole, le polythiophène, le polyparaphénylène, la polyaniline,...etc[6].

### I-3.Types des polymères conducteurs:

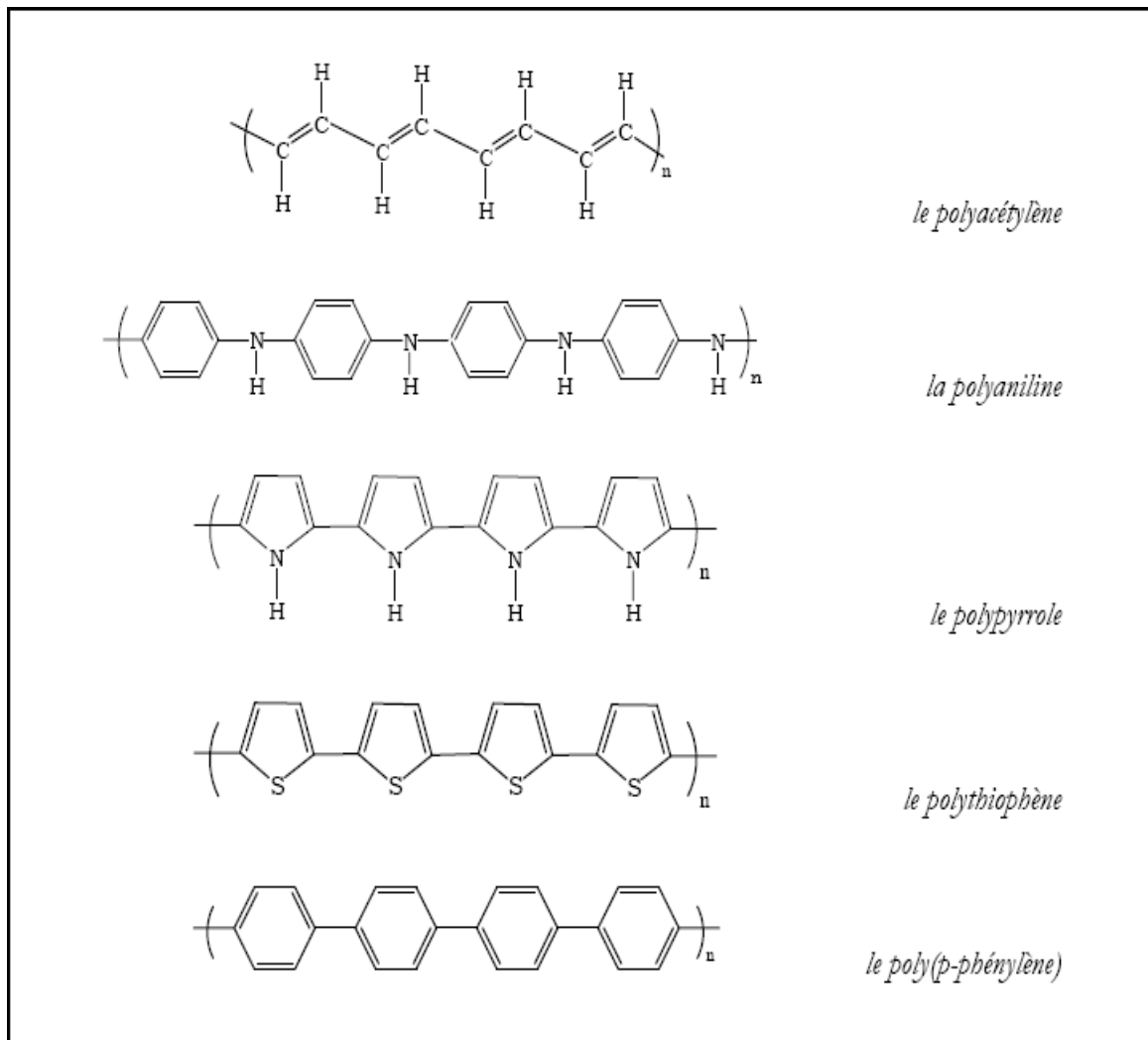
Il existe trois (03) principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués; le premier entre dans la classe des polymères conducteurs composites ou encore appelés polymères conducteurs extrinsèques [4,10]. Ils sont composés d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques, soit de polymères conducteurs intrinsèques, soit de carbone a fin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composite trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, les protections anti corrosion, les supports anti statiques... [10].

Le second groupe est constitué par les polymères dits conducteurs ioniques [4, 10]. Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans les quels est dissout un sel de lithium, sont utilisés comme électrolyte solide pour la première fois par Michel Armand dès les années 80 pour les applications batterie Li-polymère et Li-ion[10].

La dernière classe des polymères conducteurs, qui sera d'avantage développé par la suite, puis que elle a fait l'objet de notre travail, sont les polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PCEI) [4]. Ils sont composés de chaînes carbonées le long des quelles il y a alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau  $\pi$  délocalisé, responsable de la conductivité électrique. La conductivité est de type polaronique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous suivant le type de conductivité) est généralement faible, inférieure à  $1 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

#### I-4. Structure générale des polymères conducteurs:

Toutes les macromolécules considérées présentent en commun l'existence des chaînes de doubles liaisons conjuguées soit porté par la chaîne ou par des cycles aromatiques ou hétérocycles [12]. Quel que spécimens de ces polymères conducteurs organiques sont représentés sur la figure ci-dessous.



**FigureI-1:**Représentation des différentes structures des polymères conducteurs[13].

## I-5. Phénomènes de conduction

### I.5.1. Molécules conjuguées:

Les polymères semi-conducteurs sont des polymères «conjugués». Il s'alternent les liaisons carbonées simples et doubles. Celles-ci sont délocalisées, ce qui permet le transport de charges à travers la molécule.

Les liaisons carbone-carbone, dites covalentes, lient deux atomes identiques et résultent en un partage des électrons périphériques qui se déplacent alors sur des orbitales moléculaires communes aux deux atomes. Ces liaisons moléculaires s'obtiennent par superposition des orbitales atomiques [25].

Ces liaisons assurent des fonctions différentes:

- La configuration  $\sigma$  permet de maintenir la cohérence de la structure,
- La liaison  $\pi$  permet une délocalisation des électrons sur la macromolécule [26].

### I.5.2. Systèmes conjugués

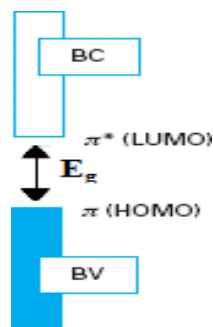
Dans les polymères isolants, que l'on appelle polymères saturés (par exemple le polyéthylène), chaque atome de carbone de la chaîne macromoléculaire est lié par une liaison simple (de type  $\sigma$ ) à quatre atomes voisins (hybridation  $sp^3$ ). Tous les électrons des couches électroniques externes sont impliqués dans des liaisons covalentes. Il n'y a donc pas de charge libre susceptible de se déplacer le long de la chaîne; le matériau est alors un isolant électrique.

Dans les PCEI's, la structure est différente: chaque atome de carbone est lié uniquement à trois atomes différents, ce qui laisse un électron libre par atome de carbone. Ces électrons, placés dans les orbitales pz, forment par recouvrement avec les orbitales voisines des liaisons  $\pi$ . On dit alors des PCEI's qu'ils sont des polymères conjugués, c'est-à-dire, qu'ils présentent une alternance de simples et doubles liaisons. Les liaisons simples, de type  $\sigma$ , qui correspondent à la mise en commun de deux électrons dans les orbitales profondes, assurent la cohésion du squelette carboné de la même manière que dans les polymères saturés. Les doubles liaisons (liaison  $\pi$ ) sont responsables de la rigidité des polymères et limitent leur solubilité [27].

On pourrait imaginer une délocalisation totale des électrons  $\pi$  sur l'ensemble de la macromolécule, à l'instar des cycles aromatiques, aboutissant ainsi à une conduction de type métallique et à des liaisons C-C de longueur équivalente. Les macromolécules minimisent leurs énergie par la localisation des électrons sur une certaine distance, résultant l'alternance de simples et de doubles liaisons. A l'état non dopé, les PCEI's sont donc des semi-conducteurs présentant un gap de l'ordre de 1 à 4 eV et de faibles conductivités: de  $10^{-10}$  à  $10^{-16}$  S.cm<sup>-1</sup> [28].

### I.5.3. Modèle de bandes des polymères conducteurs

Les mécanismes de conduction les plus simples pourraient expliquer la structure électronique des matériaux, comme représenté dans la figure suivante (I-2). Idéalement, on pourrait voir un polymère conjugué comme la répétition régulière de monomères contenant des électrons  $\pi$ . On obtient une alternance de simples et doubles liaisons carbone-carbone. Ainsi, au lieu d'avoir une bande d'énergie totalement remplie dans le cas où il n'y a pas de dimérisation, on a deux bandes, l'une pleine c'est la bande de valence (BV) et l'autre vide c'est la bande de conduction (BC), séparées par un gap énergétique ( $E_g$ ). La bande pleine est une orbitale moléculaire liante (orbitale  $\pi$ ) appelée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) tan dis que la bande vide est une orbitale moléculaire antiliante (orbitale  $\pi^*$ ) appelée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [29. 30. 31].



FigureI-2: Orbitales moléculaires dans les polymères conducteurs [26].

### I-6. Théorie de la conduction dans les polymères conducteurs:

Les polymères conducteurs se caractérisent par une alternance de liaisons saturées et insaturées le long de leur chaîne. Ce schéma de bandes correspond à celui de matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs (FigureI-3).

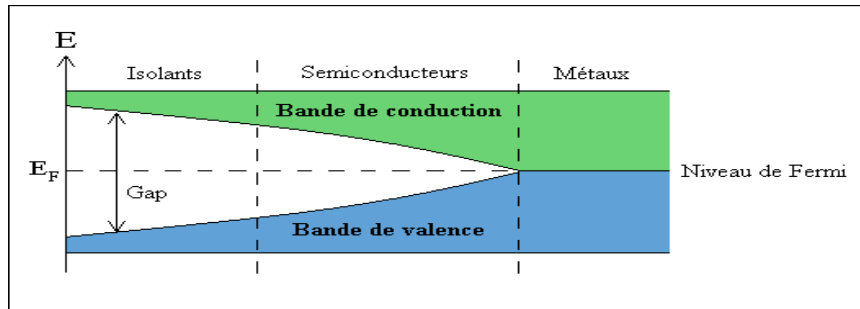


Figure I-3: Schéma de bandes des matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs [32]

Un matériau est dit isolant lorsque le gap entre sa bande de valence et sa bande de conduction est supérieur à 5 eV. Les polythiophènes possèdent des gaps entre 1,7 et 2,3 eV et font donc partie des matériaux semi-conducteurs. Pour obtenir une conduction dans un tel matériau, il faut que les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction ; il faut donc fournir une énergie d'excitation supérieure au gap [32].

Doper un polymère conducteur (par injection ou extraction d'électrons) consiste à créer des défauts structuraux (électrons non appariés) appelés solitons. Ces solitons ne sont pas stables et s'apparient pour donner des radicaux cations appelés polarons (Figure I-4). Ces polarons créent des états d'énergie, localisés dans la bande interdite (Figure I-4). Le déplacement de ces polarons sur la chaîne macromoléculaire crée la conduction [32].

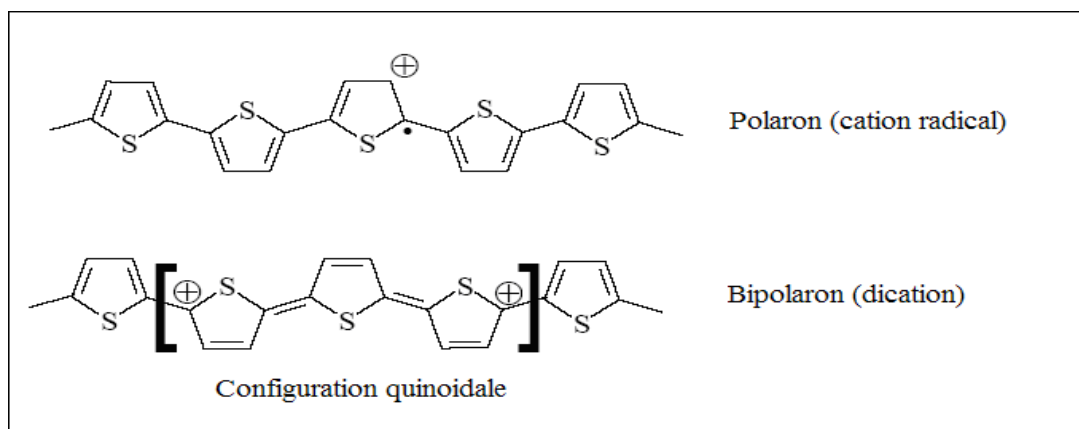
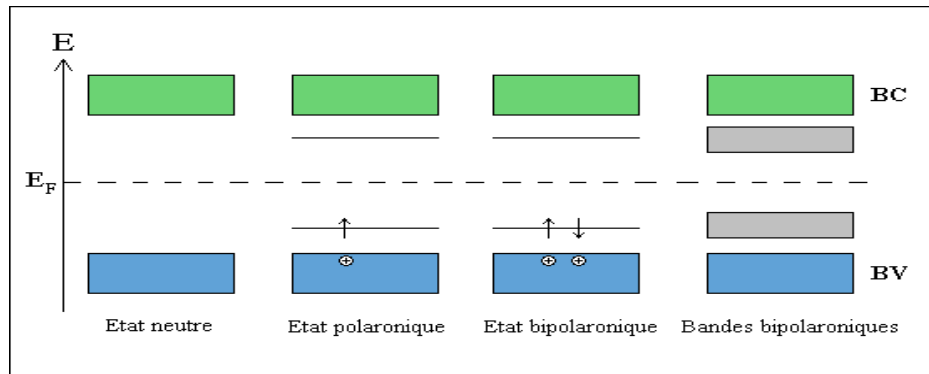


Figure I.4: Représentation des différents porteurs de charge dans les polythiophènes.



**Figure I.5:** Schéma de bandes du dopage progressif d'un polymère conducteur [32].

La conductivité électrique des polymères conducteurs intrinsèques est liée à la présence d'un grand nombre d'électrons p conjugués permettant une délocalisation et donc la mobilité de porteurs de charges. Ceux-ci, de type polarons et/ou bipolarons, portent des charges positives compensées par des anions, appelés dopants (ou contre-ions), insérés dans le polymère [33].

La conduction dans les matériaux polymères peut s'établir selon deux types : d'une part une conduction intramoléculaire pour laquelle les charges sont conduites le long d'une même chaîne moléculaire ; d'autre part, une conduction intermoléculaire par saut, où les charges se déplacent entre différentes molécules [34].

## I.7. Synthèse des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés de deux manières différentes : par voie électrochimique et chimique suivant les applications du matériau.

### I.7.1. Synthèse par voie chimique

Initialement, les polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique. Ce type de synthèse est généralement réalisé en présence de catalyseurs métalliques fortement réducteurs et nécessite un contrôle rigoureux des paramètres de synthèse. La structure et les propriétés du composé obtenu sous forme de poudre ou de film dépendent fortement de la concentration, de la composition du catalyseur, du solvant, de la température et de la présence de traces d'oxygène ou d'humidité. Un grand nombre de polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique (oxydation catalytique) [20]. C'est notamment le cas

du polyacétylène, synthétisé par Shirakawa en faisant passer un courant gazeux d'acétylène sur la surface d'une solution contenant le catalyseur type Ziegler [21]. Les principaux polymères conducteurs tels que le polypyrrole, la polyaniline, le polythiophène ainsi que leurs dérivés sont généralement synthétisés par voie chimique. Malheureusement, la synthèse chimique présente souvent l'inconvénient de conduire à des polymères sous forme de poudre dont la composition chimique et la structure sont mal définies. De plus, cette méthode de synthèse nécessite une étape de purification afin d'enlever les traces de catalyseurs et des produits secondaires. Une étape difficile qui pose souvent des problèmes. Des alternatives ont été proposées telles que l'utilisation des polymères solubles comme précurseurs [22].

### **I.7.2. Synthèse par voie électrochimique**

L'électropolymérisation a été particulièrement utilisée ces dernières années comme procédé de synthèse de polymères isolants ou de polymères semi-conducteurs d'une manière satisfaisante [23-24]. La plupart des polymères conducteurs peuvent être synthétisés électrochimiquement, le monomère ayant un potentiel d'oxydation dans un solvant approprié forme généralement un radical cationique qui à son tour, réagit avec un autre radical ou avec une autre molécule de monomère pour aboutir au polymère. La synthèse électrochimique lorsqu'elle est réalisable, conduit généralement à des films de polymères à la surface de l'électrode. Les réactions ont lieu généralement sur des électrodes d'or, de platine ou de carbone vitreux. Les films de polymères ainsi obtenus sont des films dont les propriétés et la structure sont mieux définies et contrôlées. En effet, cette technique présente les avantages suivants : une relative facilité de mise en œuvre, l'obtention de films d'épaisseur et de structure reproductibles, des réactions secondaires minimales et une grande spécificité des couplages donnant une bonne définition stérique et chimique des films, une adhérence et une homogénéité des films greffés, la possibilité d'étude de la croissance et de la caractérisation des films par des techniques spectroscopiques et électrochimiques. La synthèse électrochimique des polymères est généralement réalisée en différents modes : ce sont notamment le mode galvano-statique en imposant un courant constant à l'électrode de travail, le mode potentiostatique en imposant un potentiel constant, ou le balayage de façon cyclique dans un domaine de potentiel convenablement choisi. L'électrosynthèse est effectuée soit dans une solution électrolytique comprenant un solvant organique anhydre et un électrolyte indifférent soit dans une solution électrolytique aqueuse. Par exemple, dans le cas de la polyaniline, le

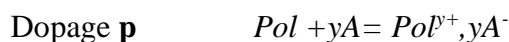
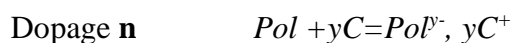
monomère est dissout en milieu acide ; la polymérisation peut s'effectuer soit en imposant un potentiel anodique qui correspond à l'oxydation du monomère, soit en imposant un balayage entre -0.2V et +0.8V en milieu acide [23]. Certains polymères comme les phénylène diamine ne sont solubles qu'en milieu organique. Le pyrrole est aussi aisément électro-polymérisable soit en milieu acide, soit en milieu neutre et permet l'obtention de films polymériques utilisables comme membranes. L'électro-polymérisation de dérivés du pyrrole tels les N-(3-aminopropyle) pyrrole et N-[(3diméthylpyridil-2-yl) aminopropyl] pyrrole a permis l'obtention de membranes fonctionnalisées avec des propriétés modifiées. On peut ainsi préparer des films polymères à propriétés spécifiques par électro-polymérisation pour un usage comme capteur chimique...

La plupart des auteurs s'accordent actuellement pour interpréter la première étape d'oxydation des amines aromatiques par la formation du radical cation en solution. Ce radical peut ensuite réagir avec un autre radical en solution pour former un dimère puis des chaînes de polymères.

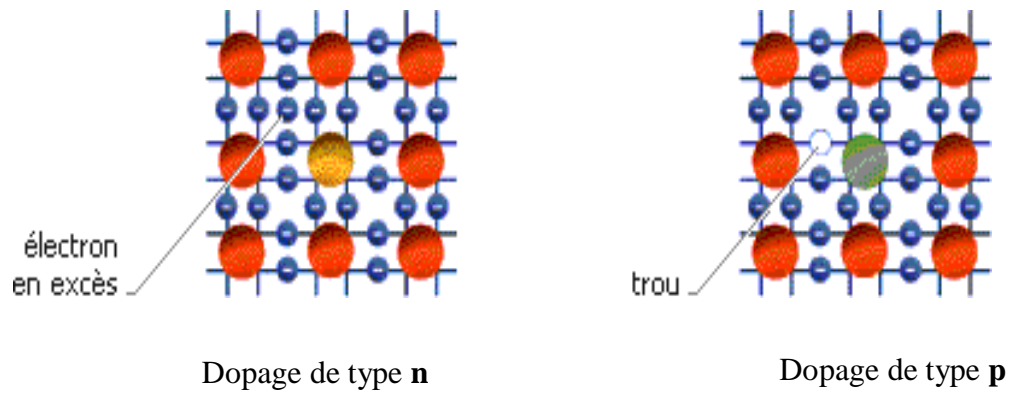
### I.8. Principe de dopage

Ces polymères sont isolants à l'état neutre mais ils peuvent être dopés par l'ajout d'un réactif chimique qui oxyde (ou réduit) le système le rendant ainsi conducteur de type **p** par extraction d'électrons hors de la chaîne carbonée (ou de type **n** par injection d'électrons dans la chaîne carbonée). Ce processus est appelé dopage par analogie à la technologie utilisée pour les semi-conducteurs inorganiques. Les premiers résultats significatifs liés au phénomène de dopage datent de 1974 [10]; ils concernent la mise en évidence d'une augmentation de la conductivité de films de poly-acétylène de plusieurs ordres de grandeurs lorsqu'ils sont mis en réaction avec des acides ou des bases de Lewis.

Les dopages **n** et **p** peuvent être illustrés comme suit :



Où C et A (cation et anion) représentent le réactif chimique qui dope le polymère.



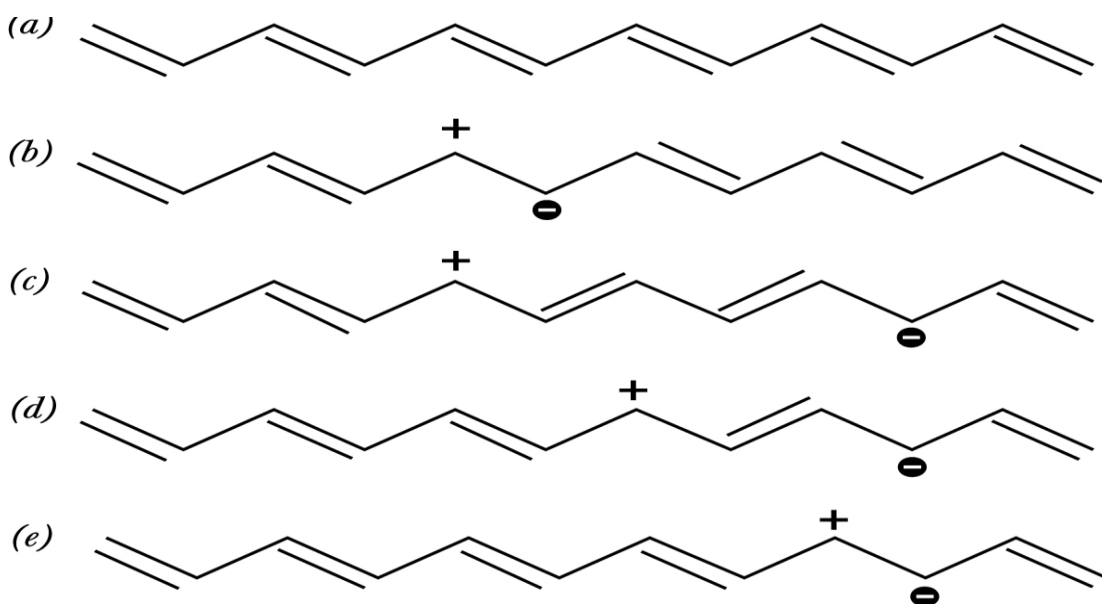
**Figure I-6:** Représentation des différents types de dopage (négatif **n**; positif **p**) [14]

Le taux maximal de dopage, c'est-à-dire le nombre de charges introduites par unité monomère sera contrôlé par le potentiel d'oxydoréduction du polymère et par celui du dopant ainsi que par les facteurs stériques qui peuvent limiter l'insertion des ions dans la matrice polymère.

Une des caractéristiques importantes de ces matériaux est qu'ils n'ont pas de potentiel d'oxydoréduction unique. Leur potentiel varie de façon continue au cours de la réaction de dopage [10].

#### ❖ Rôle du dopant

Dans un métal, il y a une grande densité électronique avec une grande énergie de conduction (un gap très étroit) ; ce qui donne la possibilité aux électrons libres de bouger aisément d'un atome à un autre même sous l'effet d'une faible intensité électrique. Pour les polymères conducteurs et les semi-conducteurs le rôle du dopant est de donner / arracher des électrons au polymère, donc on peut assister à la formation d'un cation "polaron" en présence du contre ion qui assure la neutralité de la molécule, et la conduction devient de type polaronique. S'il y a formation de deux cations (arrachement de  $2e^-$ ) on peut dire que la conduction est de type bipolaronique (selon le nombre de charges formées le long de l'unité monomère) [9].



**Figure I-7:** Représentation d'un radical cation "polaron" formé par l'extraction d'un électron de la chaîne du polyacétylène(a;.b). La migration du polaron est représentée dans(c ;d;.e)[9].

### I.9. Propriétés des polymères conducteurs:

Les polymères conducteurs à l'état dopé combinent entre la haute conductivité électrique, la processabilité, la faible densité (PANi :  $1.1 - 1.3 \text{ g/cm}^3$ , et PPy :  $1.2 \text{ g/cm}^3$ ) par rapport à celle des métaux (cuivre :  $8.9 \text{ g/cm}^3$ ) ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion [18].

Des propriétés caractéristiques de ces matériaux comme, le potentiel rédox  $E_{1/2}$ , la stabilité thermique et la conductivité dépendent des modes d'obtention et varient souvent d'un échantillon à l'autre. La polyaniline, sous forme oxydée en milieu acide est reconnue comme thermostable à l'état conducteur, d'autres le sont et on peut les incorporés par mélangeage à chaud avec divers thermoplastiques. La polyaniline oxydée, le polypyrrole et certains polythiophène sont des formes oxydées stables à l'air humide, leur potentiel d'oxydation étant inférieur à celui de l'eau. Le poly acétylène, le poly paraphénylène et des polythiophènes sont instable sous leurs formes oxydées, on peut toute fois les utilisés à l'abri de l'air et de l'eau [12].

**Tableau I.1:** Représentation des différents Dopants utilisés pour la synthèse des polymères conducteurs[12].

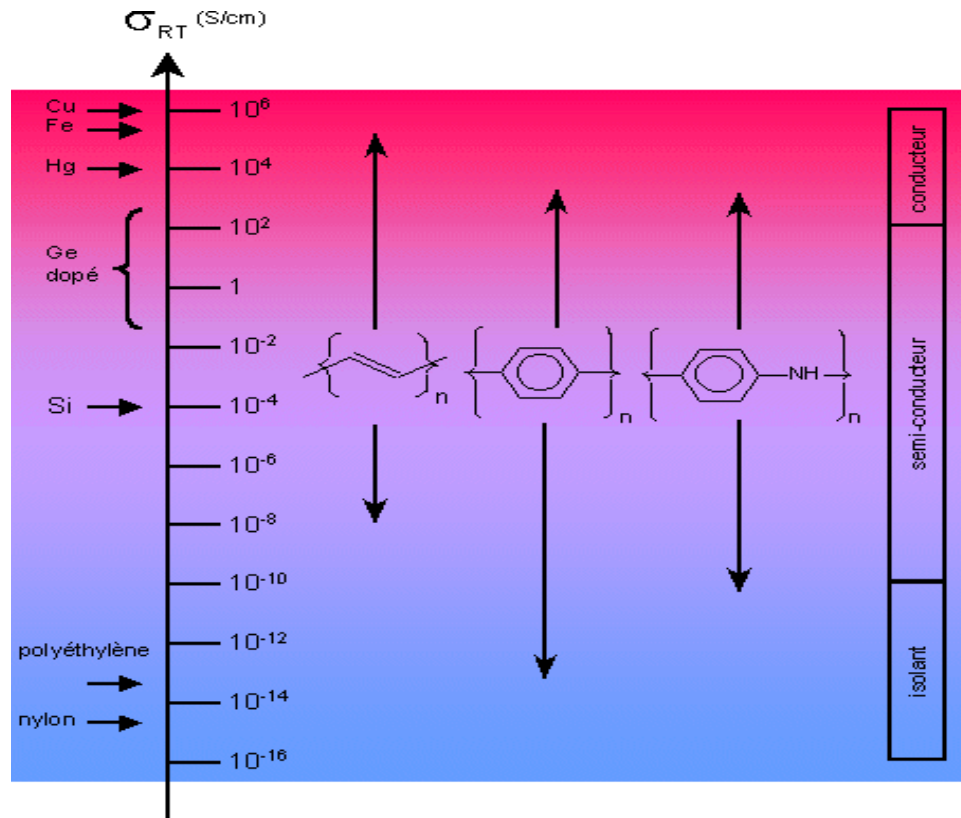
Polymère	Dopant	$E_p(\text{V})/\text{SCE}$	$\sigma(\text{S.cm}^{-1})$
Polyacétylène	$\text{AsF}_6^-$ $\text{K}^+$	+0,30 -1,05	$10^3$ à $10^5$
Polyparaphénylène	$\text{AsF}_6^- \text{K}^+$	+1,00 -1,80	$10^2$
Polypyrrole	$\text{FeCl}_4^-$ ou $\text{RSO}_3^-$	+0,20	$10$ à $30$
Polyaniline	$\text{H}_2\text{SO}_4$	+0,50	$10^2$
Polythiophène	$\text{ClO}_4^-$ $\text{NR}_4^+$	+1,10 -1,40	$10$ à $20$

Dans les polymères conducteurs, la conduction se fait le long de la chaîne polymérique contrairement aux cristaux organiques conducteurs où le processus de conduction est intermoléculaire[16].

Dans les polymères conducteurs la structure est généralement amorphe, la partie cristalline est de forme lamellaires et sphéroïdes (absence des formes fibrilles), La cristallinité dépendante beaucoup ,du polymère, du processus de synthèse et de la procédure du dopage. Le polypyrrole est essentiellement amorphe et le polyacétylène qui a une cristallinité environ de 80% représentes les deux cas limites, en générale la cristallinité dans les PCs est comprise entre 10 et 50%. Cependant, La cristallinité des PCs ne doit pas être négligé. Dans la plus part des cas les régions cristallines sont présent, donc il faut considérer que les matériaux PCs sont biphasiques (amorphe et cristallin) [16,17].

### **I-10. Application des polymères conducteurs :**

Du fait de leur conductivité qui peut être modulé et du fait de leur facilité de mise en forme, ces polymères sont particulièrement intéressants pour des applications commerciales divers, qui vont de la forme isolante (non dopée) à la forme conductrice en passant par la semi-conductrice. Les conductivités électroniques de quelques polymères conjugués comparés à celles des matériaux inorganiques connus sont présentées dans la figure ci-dessous [10].



**Figure I.8:** Evolution de conductivité électrique des polymères conjugués sous dopage [10].

Les applications des polymères conducteurs peuvent être divisées en deux groupes:

- a) Utilisation en tant que conducteur;
- b) Utilisation pour des applications spécifiques [6].

C'est dans le domaine des batteries organiques que les polymères conducteurs ont trouvé leurs premières applications. Le caractère réversible du dopage permet de charger et décharger l'anode réalisée en PCEI. Ainsi, Brigestone a commercialisé dans les années 1980 des accumulateurs rechargeables fonctionnant avec du polypyrrole ou de la polyaniline [15, 18].

Du fait de leur niveau élevé de conductivité (jusqu'à  $500 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) et de leur constante diélectrique "modérée" (inférieure à celle des métaux), les PCEI absorbent les radiations électromagnétiques et sont par conséquent de bons candidats pour le blindage électromagnétique [15]. Ces propriétés sont particulièrement intéressantes pour le secteur militaire, notamment dans le domaine de la furtivité.

Enfin ,c'est dans le secteur des composants électroniques que les polymères conjugués connaissent le plus grand intérêt. Leur facilité de mise en oeuvre, leur faible coût en font de bons candidats pour la fabrication de dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes ou les transistors [7,19].

Par ailleurs, leurs fortes résistances aux acides et aux bases leur ouvrent de domaines d'applications:

- Ces polymères peuvent servir à immobiliser des molécules biologiques, ils peuvent détecter la présence de certains ions  $K^+$ ,  $Ag^+$ , capteur de molécules de méthanol, devapeurs organiques, de gaz ou d'autres liquides [18]
- Dans la protection contre la corrosion [15].
- Dans des dispositifs électro chromes car certains polymères conducteurs changent de couleur en fonction de leur état d'oxydation [10].
- Dans des dispositifs électroluminescents.
- En catalyse.
- Dans le domaine du stockage de l'énergie [7].

Références bibliographiques

- [1]: D. Beljonne, J.L. Brédas, J. Cornil, R. Lazzaroni et Ph. Leclère, "L'électronique Plastique", In: M. Wautelet et al., "Les Nanotechnologies", Paris: Dunod, 2003, p 103-136.
- [2]: M. Schott et M. Nechtschein, "Introduction to Conjugated and Conducting Polymers", In: J.P. Farges, "Organic Conductors: Fundamentals and Applications", Tome 3, New York: Marcel Dekker, 1994, p 495-538
- [3]: M. Sniechowski, "Structure and Dynamics of Conducting Polyaniline Based Compounds", Thèse PhD, Grenoble: Université Joseph Fourier, 2005, 150 p.
- [4]: J. C. Dubois et P. MICHEL, "Les polymères conducteurs", Technique de l'ingénieur, Vol. 6, N° E 1860, (1993), pp : 1-3.
- [5] : J. PLANES, " Composites à base de polymères conducteurs électroniques: Transport, Microstructure, Propriétés mécaniques", Thèse d'habilitation, Grenoble, France. Soutenue le : 27/10/2000.
- [6]: J. C. Dubois, "Polymères conducteurs et applications", Journée Technique SFIP : 26 Mars, Paris, (1992), pp: 4.
- [7]: J. P. Farges, "Organic conductors: Fundamentals and Applications", 4ème Edition, Marcel Dekker Inc., New York, (1994), pp: 869.
- [8] : J. C. Dubois, "Propriétés diélectriques des polymères", Technique de l'ingénieur, Vol. 11, N° E 1850, (1998), pp : 1-15.
- [9]: A. J. HEEGER, A. G. Mac DIARMID et H. SHIRAKAWA, "The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers", The Royal Swedish Academy of Sciences. Disponible sur: . Consulté en: 03/2006.
- [10] : M. QUINTIN, "Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de nanocomposites, étude de leur comportement vis-à-vis de l'insertion électrochimique du lithium", Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, France. Soutenue le : 08/12/2006.
- [11]: R. MENON, C. O. YOON, D. MOSES et A. J. HEEGER, "Metal-Insulator Transition in Doped Conducting Polymers". In: T. A. SKOTHEEN, R. L. ELSENBAUINEI et J. R. REYNOLDS, "Handbook of Conducting Polymers", 2 ème Edition, Marcel Dekker Inc., New York, (1998), pp: 1070.
- [12]: J. F. FAUVARQUE, "Les polymères conducteurs", Journée Technique SFIP: 26 Mars, Paris, (1992), pp: 1-12. 68
- [13] : H. PAGES, "Optimisation des propriétés électro-optiques de polymères conducteurs pour des dispositifs électrochromes flexibles a signature infrarouge contrôlable", Thèse de doctorat, Université François Rabelais - Tours, France. Soutenue le : 03/07/ 2001.
- [14]: "Dopage d'un semi-conducteur", CD ROM Encyclopédie Microsoft Encarta, (2006).
- [15]: Y. WANG et X. JING, "Intrinsically conducting polymers for electromagnetic interference shielding", Polym. Adv. Technol., Vol. 16, (2005), pp: 344-351.

- [16]: M. NECHTSCHHEIN, "Doped conjugated polymers: Conducting polymers". In: J. P. FARGES, "Organic conductors: fundamentals and applications", 4ème édition, Marcel Dekker Inc., New York, (1994), pp: 869.
- [17]: M. Schott, "Undoped (Semiconducting) conjugated polymers: Conducting polymers". In: J. P. FARGES, "Organic conductors: fundamentals and applications", 4ème édition, Marcel Dekker Inc., New York, (1994), pp: 869.
- [18]: V. Mottaghitlab, "Development and characterisation of polyaniline – carbon nanotube conducting composite fibres", Thèse de Philosophie Doctorate (Ph. D.), Université de Wollongong - New South Wales, Australia. Soutenue en: 06/2006.
- [19]: A. François, "Mesure de bruit en 1/f sur des composites : Polyaniline/ Polyméthacrylate de méthyle (PANI/ PMMA)", Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, France. Soutenue le : 01/07/2003.
- [20]. Y. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, J. Polym. Sci, 13, 1943 (1975).
- [21]. Y. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, J. Polym. Chem, Ed. 12, 11 (1974).
- [22]. J. H. Edwards, E.A. Zakhova, V.M. Pichugina, T.P. Tolmacheva, Anal. Chem, 56, 1000 (1996).
- [23]. M. El Rhazi, Thèse de Doctorat Université Paris VI, (1992).
- [24]. S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, Chem.Soc.Rev., 29 (2000)
- [25]: G.D. Keyser, B. Olbrechts et V. Wilmart, "L'électronique Organique", Elec, 2002, Vol.25, №.50, p 49.
- [26]: P. Renaud, "Structure et Propriétés Electroniques à Différentes Echelles de Systèmes Modèles de Polymères Conducteurs et Semiconducteurs", Thèse Doctorat, Grenoble: Université Joseph Fourier, 2004, 204 p.
- [27]: M. Benkhalifa, "Etude du Transport et Ingénierie de Bandes dans les Diodes Organiques Electroluminescentes à Hétérostructures", Thèse Doctorat, Lyon: Ecole Centrale de Lyon, 2004, 148 p.
- [28]: F. Arnaud, "Mesures de Bruit en 1/f sur des Composites: Polyaniline / Polyméthacrylate de Méthyle", Thèse Doctorat, Grenoble: Université Joseph Fourier, 2003, 131 p.
- [29]: V. Bajpai, "Syntheses, Characterization and Applications of Micro-/Nano-Structured Conducting Polymers and Carbon Nanotubes", Thèse PhD, Ohio: University of Akron, 2005, 185 p.
- [30]: D. Vaufrey, "Réalisation d'OLED à Emission par la Surface: Optimisation de structures ITO / Semiconducteurs Organiques", Thèse Doctorat, Lyon: Ecole Centrale de Lyon, 2003, 185 p.
- [31]: C. Querner, "Synthèse et Caractérisation de Matériaux Hybrides Organiques-Inorganiques à Base d'Architectures  $\pi$ -Conjuguées et de Nanocristaux de Semiconducteurs II-VI", Thèse Doctorat, Grenoble: Université Joseph Fourier, 2005, 213 p.

[32]: A. Laforgue, "Synthèse et Caractérisation de Polymères Conducteurs – Application au Stockage de l'Energie", Thèse Doctorat, Paris: Université Paris XII - Val de Marne, 2001, 188 p.

[33]: V. Favier, "Etude de Nouveaux Matériaux Composites: Effet de Percolation Mécanique", Thèse Doctorat 3ème cycle, Grenoble: Université Joseph Fourier, 1995, 211 p.

[34]: T. Maillou, "Synthèse et Etude de Polymères et d'Oligomères à Motifs Phényle-éthynylène pour l'Electroluminescence et l'Emission Stimulée", Thèse Doctorat, Strasbourg: Université Louis Pasteur, 2001, 202 p.

# Chapitre II

## Le polyaniline

## II.1 Introduction

La polyaniline (PANI) est parmi les polymères conducteurs les plus étudiés comme le polyacétylène (PA) et le polypyrrole (PPy) [1]. Les propriétés de la PANI ont été utilisées dans différents secteurs tels que le domaine du stockage et de transformation d'énergie, les membranes séparatrices, la catalyse et les capteurs électrochimiques [2].

La PANI est produite par polymérisation oxydative de l'aniline. La formule chimique de l'aniline est  $C_6H_7N$ . Elle peut être préparée à différents degrés d'oxydation. La PANI a pour formule générale  $[(-B-NH-B-NH-) n(-B-N=Q=N-)1-n]m$ , B et Q correspondant respectivement aux unités benzénoïdes et quinonoïdes. La stabilité, la facilité de préparation et ses propriétés électriques, optiques et électrochimiques font de ce polymère un composé unique dans la famille des polymères conducteurs.



**Figure II.1** : poly-aniline en état solide (poudre).

Les premiers articles traitant la préparation de PANI par électro polymérisation de l'aniline ont été publiés au début des années soixante [3]. Mais, ce n'est que vers les années 1980, que Mac Diarmid décrit la polyaniline comme un nouveau polymère conducteur.

## II.2 Historique

La polyaniline est sans doute le plus ancien polymère conjugué, En effet son existence remonte à 171 ans depuis l'année 1834 ou elle a été accidentellement obtenue par Runge sous forme d'un dépôt noir indésirable [4]. En 1856, W.H. Perkin découvre la mauvéine par oxydation de l'aniline en présence de toluidine qui devient ainsi le premier colorant industriel breveté fait de la PANI [4]. Quelques années plus tard, en 1862, H. Letheby réussit à synthétiser pour la première fois la polyaniline par oxydation électrochimique de l'aniline [5] sous la forme d'un précipité vert foncé, dans des conditions aqueuses acides baptisé sous le nom de noir d'aniline.

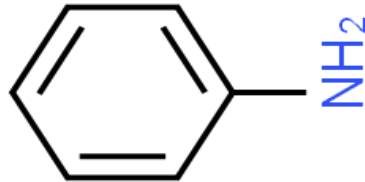
Pendant les années qui ont suivi, de nombreux chercheurs comme Lightfoot en 1863, Coquillon en 1875 et Nietski en 1878 ont commencé à s'intéresser à ces nouveaux produits. Au début du 20ème siècle, les chimistes ont entrepris l'étude de ce noir d'aniline. Ainsi, en 1907 Willstatter et al. [6], ont considéré le noir d'aniline comme un composé formé d'une chaîne à huit noyaux ayant une structure indamine.

La constitution de ce polymère est restée longtemps mal définie ; ce n'est qu'en 1910 que Green et Woodhead. [7] s'imposent comme les pionniers dans la recherche concernant la polyaniline. Ils proposent une description de sa structure chimique. Le groupe de Surville montra en 1968 les propriétés redox de la polyaniline [8]. En outre, pendant toute cette période, rien n'a été connu au sujet de ses propriétés électriques. Néanmoins, l'intérêt vis-à-vis de ce polymère ne s'est vraiment développé qu'après la découverte par Shirakawa et al. des propriétés de conduction du polyacétylène [9]. C'est ainsi qu'en 1989, Bridgestone-Seiko commercialisa pour la première fois une pile rechargeable ultra mince fabriquée avec une cathode de PANI [6] et en 1992, Cao et al. trouvèrent que le contre-ion de l'acide utilisé pour doper la polyaniline permet d'obtenir un polymère électro-conducteur [10]. Ceci a constitué le début d'une grande explosion, le nombre de publications concernant la polyaniline est depuis en pleine croissance.

La polyaniline est apparue comme un matériau prometteur grâce à ses propriétés spécifiques. En effet, en comparaison avec les autres polymères conducteurs, la PANI a une très bonne stabilité environnementale [11], une facilité d'élaboration avec un coût relativement bas de son monomère [12] et une conductivité électrique contrôlable par dopage acido-basique [13].

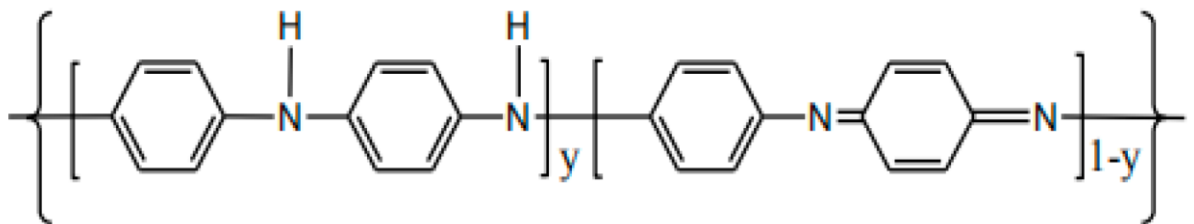
### II.3 Structure chimique de polyaniline :

Les polyanilines ont été découvertes il y a plus d'un siècle et étaient connues sous le nom de noir d'aniline [14]. La formule chimique de l'aniline est donnée dans la figure II. 2.



**Figure II. 2 :**Formule chimique du monomère d'aniline .

Les recherches sur la PANI ont pris une nouvelle dimension dans les années 80. En 1985, Mac Diarmid et al [15] ont montré que le sel d'émeraude de la PANI possède des propriétés conductrices intéressantes. Le nom de PANI est donné pour une famille de polymères conducteurs, sa structure générale est montrée dans la **Figure II.3**



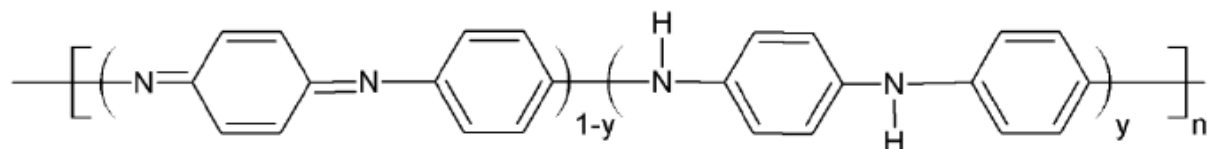
**Figure II.3 :** Formule générale de la polyaniline.

Dans cette formule chimique, l'indice  $n$  exprime le degré de polymérisation, et l'indice  $(1-y)$  exprime l'état d'oxydation. En fonction de la valeur de  $y$ , on peut trouver 3 cas différents :

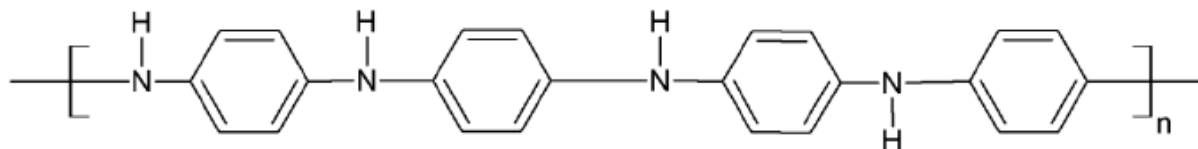
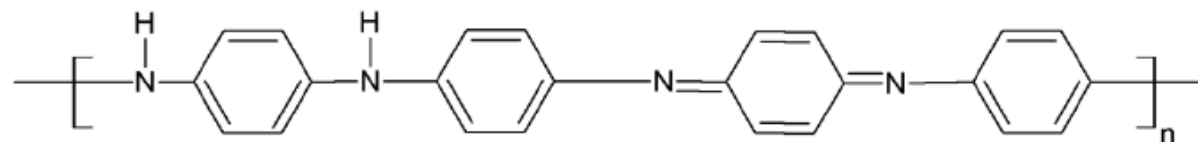
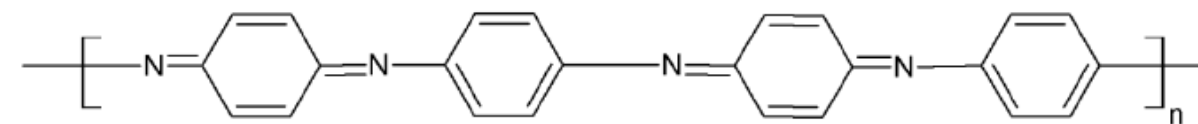
(i)  $(1-y) = 0$ , la réduction de la chaîne moléculaire est totale, cela devient la leucoéméraldine (cf.; **FigureII.4**)

(ii)  $(1-y) = 0.5$ , la chaîne est réduite de moitié, on l'appelle l'émeraldine base (cf.; **FigureII.4**)

(iii)  $(1-y) = 1$ , on obtient de la pernigraniline avec des chaînes totalement oxydées (cf. **FigureII.4**).



Polyaniline bases

Leucoemeraldine ( $y=1$ )Emeraldine ( $y=0.5$ )Pernigraniline ( $y=0$ )

**FigureII.4.** formule chimique de polyaniline base ,leucoemeraldine,emeraldine et pernigraniline

- **La leucoéméraldine** : solide blanc composé d'enchaînement de 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine. Ce solide s'oxyde à l'air.

- **L'éméraldine** : un solide bleu constitué de 50% de motifs réduits benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone di imine. C'est la forme stable de la PANI.

- **La pernigraniline** : solide rouge composé d'enchaînements de 100% de motifs oxydés de type quinone di imine. Ce solide est facilement hydrolysé en milieu acide.[16]

## II.4 Dopage de polyaniline

Comme dans le cas des autres polymères conducteurs, le dopage de la PANI est généralement obtenu par des réactions d'oxydoréduction. Toutefois, la plus grande particularité de la PANI est qu'elle peut être également dopée par réaction avec certains acides de Lewis [17-19] ou par simple protonation de la forme éméraldine base par un acide de Brønsted [20].

Le dopage acide de la PANI peut être réalisé lors de sa synthèse. Le milieu étant acide, les deux processus se font simultanément. Ce dopage s'effectue sans modification du nombre d'électrons  $\pi$  ni de l'état d'oxydation de la chaîne, seules les orbitales de ces électrons sont modifiées. Le sel d'éméraldine ainsi obtenu est le même que dans le cas du dopage redox.

Dans le dopage par protons, les sites imines présentent une protonation préférentielle par rapport aux sites amines. Toutefois, des études ont révélé qu'une protonation partielle des sites amines se produit avant la protonation complète des imines [21].

Le dopage protonique offre la possibilité de doper et de dé doper la PANI de manière infinie par un stimulus extérieur tel que le pH. Il offre aussi une grande souplesse d'utilisation à la PANI. En effet, un grand nombre d'acides peut être utilisé, certains de ces acides fonctionnalisés en plus d'être dopants, peuvent être plastifiants ou agents de solubilisation de la PANI dans les solvants usuels.

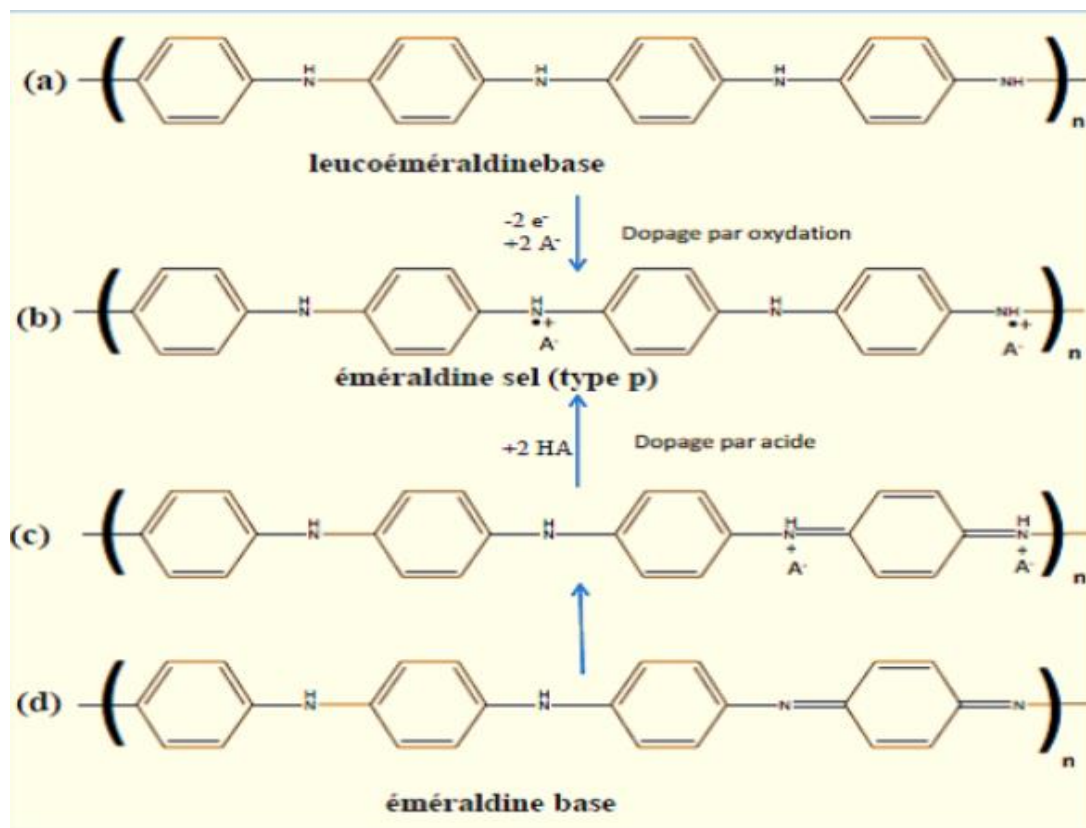


Figure II. 5 :Mécanisme de dopage par oxydation et par protonation [22].

L'oxydation partielle de la leucoéméraldine base (Figure5-a), conduit à la formation d'éméraldine sel (Figure5-b). On peut obtenir le même produit par protonation de la forme éméraldine base (Figure5-d) [23]. La protonation des sites imines de la polyaniline s'accompagne de l'insertion d'anions dans le polymère pour neutraliser la charge positive de la chaîne polymère. Les acides les plus utilisés pour doper la polyaniline éméraldine base sont l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide camphor sulfonique (CSA). Ce dernier acide est intéressant car, en s'insérant entre les chaînes polymère lors du dopage, il confère une certaine solubilité en milieu organique à la PANI dopée.

Les interactions entre les charges positives et les électrons  $\pi$  du polymère mènent à une distribution uniforme des charges le long de la chaîne polymère, en formant des polarons avec une forte stabilisation énergétique (Figure 5-b) [24]. Les deux types de dopage conduisent à une polyaniline semi-conductrice de type p, dans laquelle les porteurs de charges sont positifs[24]. La forme conductrice (forme dopée) de la polyaniline a été largement utilisée comme matériau actif d'électrode [22].

## II.5 propriété de polyaniline

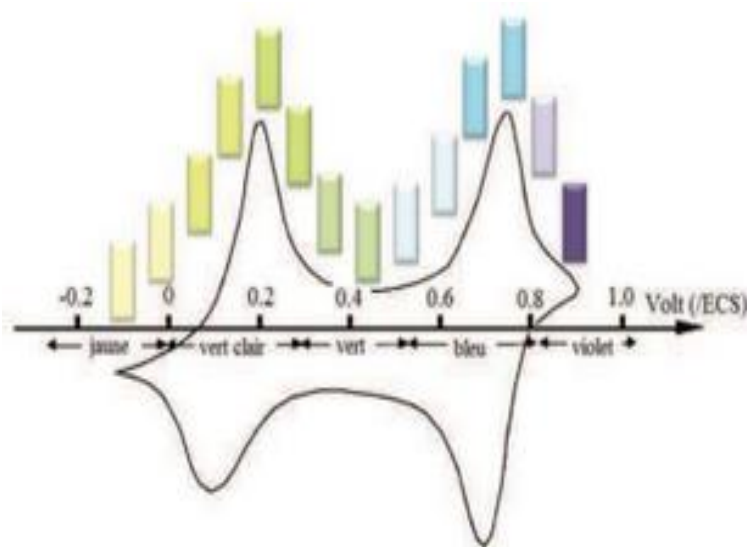
### a. Les propriétés électriques :

Des études menées en 1985 par Travers et al. [25], montraient des conductivités différentes en fonction du pH d'équilibre. Le polymère préparé par oxydation chimique de l'aniline présentait une conductivité de  $5 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $\text{pH}=0$  et de  $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $\text{pH}=6$  à  $300 \text{ K}$ .

MacDiarmid et al. [26] mesuraient alors une conductivité qui passe de  $10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $1 \text{ S.cm}^{-1}$  en allant des pH neutres aux pH très acides. Aujourd'hui, les conductivités de la PANI ont atteint celles des métaux. En effet, les films de PANI dopés de 200% présentent une conductivité de  $1000 \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante [27].

### b. Les propriétés optoélectroniques :

Une des caractéristiques importantes de la PANI est sa facilité de changer de couleur en fonction du potentiel d'oxydation (électrochromisme) et du pH, c'est-à-dire suivant le degré d'oxydation et le taux de protonation [28]. La PANI présente différentes couleurs selon son état d'oxydation (figure II. 6).



**Figure II.6 :** Changement de la couleur d'un dépôt de la PANI lors d'un cycle voltamétrique.

En effet elle est transparente à l'état totalement réduit, puis bleu-vert à l'état semi-oxydé et bleu-noir à l'état totalement oxydé. Ce comportement électro-optique suscite un grand intérêt et de nombreuses études en font l'objet. [29-31].

**Références bibliographiques**

- [1]X. Liu, X. S. Luo, H. L. Deng, W. Fan, S.Wang, C. Yang, M.H. Huang, Functional Porous Organic Polymers Comprising Triaminotriphenylazobenzene Subunit as a Platform for Copper Catalyzed Aerobic C-H Oxidation. *Chemistry of Materials*. Chem.Mater. 31, 5421–5430 (2019).
- [2]S. Neupane, et all, Preparation of an Amperometric Glucose Biosensor on Polyaniline-Coated Graphite, *J.Sens.* 2021 (2021) e8832748. <https://doi.org/10.1155/2021/8832748>.
- [3]D.M. Mohilner, R.N. Adams, W.J. Argersinger, Investigation of the Kinetics and Mechanism of the Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3618–3622. <https://doi.org/10.1021/ja00878a003>.
- [4]A.G.Macdiarmid, J.C, Chiang, A.F.Richter, Ed L.Alcacer,Portugal, p.105 (1984).
- [5]H.Letheby, *J. Am. Chem*, 15, p.161 (1862).
- [6]Willstatter, Moore, *Ber*, 40, p.2665 ( 1907).
- [7]A.J.Green , A. E.Woodhead. *J. Chem. Soc.Chem* , 97, p.2338 (1910).
- [8]R. Surville, M. Josefowicz, M.J. Yu, L.T.Perichon, R. Buvet, *Acta. Electrochim*, 13, p.1451 (1968).
- [9]T.Nakajima, T. Kawagoe, *Met. Synth*, 28, p.629 (1989).
- [10]Y.Cao, P.Smith,A.J. Heeger, *Met. Synth*, 91, p 48 (1992)
- [11]K.G.Neoh, E.T.Kank,S.H.Khor,K.L.Tan,*Polym.Degrad.Stad.* 27, p.107 (1991).
- [12]S.H.Khor, K.G.Neoh, E.T.Kang, *J.Appl.Polym.Sci*, 40, p.2015 (1990).
- [13]a)Ray,G.E.Asturias,.D.L.Kershner,A.F.Richter,A.G.MacDiarmid,A.J.E.pstein  
Polyaniline : doping structure and derivatives, *Met.Synth* ,29, p.141- 150(1989).b)A.Ray,  
A.F.Richter, G.MacDiarmid, A.J.Epstein, *Synth. Mett*, 29, p.151-156(1989).
- [14]George Green, Edmund Woodhead, *Aniline-black and allied compounds J. Chem. Soc.,Trans.*, (1910), 97, pp. 2388 – 2403.
- [15] Alan G. Macdiarmid, Jin-Chih Chiang, Marc Halpern, Wu-Song Huang, Shao-Lin Mu,L. D. Nanaxakkara, Somasiri Wanqun Wu, Stuart I. Yaniger,

“Polyaniline”: Interconversion of Metallic and Insulating Forms Molecular Crystals and Liquid Crystals, Volume 121, (1985), pp.173 – 180.

[16] THESE DE DOCTORAT ES – SCIENCES ; Filière CHIMIE ; Option : CHIMIE PHYSIQUE DES MATERIAUX ; Présentée par : Mme LAKHDARI Delloula.

[17] Kulszewicz-Bajer, Irena; Proń, Adam; Abramowicz, Joanna; Jeandey, Claudine; Oddou, Jean-Louis; Sobczak, Janusz W. (1999). Lewis Acid Doped Polyaniline: Preparation and Spectroscopic Characterization. *Chemistry of Materials*, 11(3), 552–556.

doi:10.1021/cm980727a.

[18] F. Genoud; I. Kulszewicz-Bajer; B. Dufour; P. Rannou; A. Pron (2001). Lewis acid doping of poly(aniline)-processing, spectroscopic and structural consequences. , 119(1-3), 0–416. doi:10.1016/s0379-6779(00)01271-6.

[19] K. Bienkowski; I. Kulszewicz-Bajer; F. Genoud; J.L. Oddou; A. Pron (2003). Conjugated polymers doped with Lewis acids. , 135-136, 0–160. doi:10.1016/s0379-6779(02)00619-7.

[20] MacDiarmid, A.G.; Chiang, J.C.; Richter, A.F.; Epstein, A.J. (1987). Polyaniline: a new concept in conducting polymers. *Synthetic Metals*, 18(1-3), 285–290. doi:10.1016/0379-6779(87)90893-9.

[21] Ray, A.; Richter, A.F.; MacDiarmid, A.G.; Epstein, A.J. (1989). Polyaniline: protonation/deprotonation of amine and imine sites. *Synthetic Metals*, 29(1), 151–156. doi:10.1016/0379-6779(89)90290-7.

[22] P. Kannusamy, A. Manikumar, S. Thambidurai, Synthesis of Novel Polyaniline/MgO Composite for Enhanced Adsorption of Reactive Dye, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014) 40210- 40219. <https://doi.org/10.1002/app.40210>.

[23] Z. Ping, In situ FTIR–attenuated total reflection spectroscopic investigations on the base–acid transitions of polyaniline. Base-acid transition in the emeraldine form of polyaniline, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 3063–3067. <https://doi.org/10.1039/FT9969203063>.

[24] M.Y. Hua, G.W. Hwang, Y. H. Chuang, S.A. Chen, R.Y. Tsai, Soluble n-Doped Polyaniline: Synthesis and Characterization, *Macromolecules*. 33 (2000) 6235–6238.

<https://doi.org/10.1021/ma000376x>.

- [25] Travers, J. P.; Chroboczek, J.; Devreux, F.; Genoud, F.; Nechtschein, M.; Syed, A.; Genies, E. M.; Tsintavis, C. (1985). Transport and Magnetic Resonance Studies of Polyaniline. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121(1-4), 195–199. doi:10.1080/00268948508074861.
- [26] alaneck, W. R., Lundström, I., Liedberg, B., Hasan, M. A., Erlandsson, R., Konradsson, P., Somasiri, N. L. D. (1985). Spectroscopic Characterization of Some Polyanilines. *Electronic Properties of Polymers and Related Compounds*, 218–222. doi:10.1007/978-3-642-82569-9-39.
- [27] Wenguang Li; Meixiang Wan (1998). Porous polyaniline films with high conductivity. *Journal of Applied Electrochemistry*, 92(2), 0–126. doi:10.1016/s0379-6779(98)80101-x.
- [28] Müllen, K. (1993). Extended  $\pi$ -systems in conjugated oligomers and polymers – the longer, the better?. *Pure and Applied Chemistry*, 65(1). doi:10.1351/pac199365010089.
- [29] Marie-Claude Bernard; Anne Hugot-Le Goff; Wen Zeng (1997). Characterization and stability tests of an all solid state electrochromic cell using polyaniline. *Journal of Applied Electrochemistry*, 85(1-3), 0–1348. doi:10.1016/s0379-6779(97)80265-2.
- [30] Jun Yano; Katunori Terayama; Sumio Yamasaki (1997). White polyaniline as a time display: Reaction of polyaniline with gaseous oxygen. *Journal of Applied Electrochemistry*, 85(1-3), 0–1382. doi:10.1016/s0379-6779(97)80282-2.
- [31] DeBerry, David W. (1985). Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating. *Journal of The Electrochemical Society*, 132(5), 1022. doi:10.1149/1.2114008.

# Chapitre III

## Généralité sur le myrte commun et l'argile

## LE MYRTE COMMUN

### **III.1 Introduction**

Le myrte commun appartient à la famille des myrtacées avec quelque 145 genres et plus de 5500 espèces [1]. Il est principalement réparti autour de la Méditerranée, y compris le Moyen-Orient et de nombreux autres pays d'Europe du Sud. On le trouve aussi en Asie, en Nouvelle-Zélande, en Amérique, dans le sud de la Russie et en Australie [2,3]. Cet arbuste à l'hermaphrodite coriace, persistant et aux feuilles aromatiques a une longévité de plus de 300 ans. En général, il se trouve à une altitude ne dépassant pas 800 m. En fleur, il émet un arôme caractéristique de mélange d'encens et de miel. Il est souvent associé à des forêts de chênes, de mastic et de pins d'Alep. Il pousse aussi bien sur le calcaire ou la silice, et s'adapte facilement à de nombreux sols. Il est assez résistant au froid et s'acclimate facilement au temps chaud.

En Algérie, la plante sauvage connue sous le nom d'Al-Rihan ou el-halmouche pousse très bien dans de nombreuses régions, sur des monticules ou des collines, sur la côte ou dans des régions plus reculées. La plante Myrtle suscite actuellement un réel intérêt quant à son utilisation comme plante médicinale en Algérie. Les fleurs, feuilles et baies de myrte sont utilisées pour des applications externes pour guérir les blessures, pour les maladies de la peau (psoriasis, herpès, ecchymoses, etc.) et pour les fonctions internes pour traiter de nombreuses maladies telles que la dysenterie, les infections urinaires, les hémorroïdes et même la perte de cheveux. Dans certaines régions, son utilisation est recommandée pour réduire la glycémie ainsi que pour améliorer la digestion. Cependant son utilisation principale est pour le traitement des problèmes respiratoires [4,5].

Les Algériens utilisent souvent des myrtes fraîches ou séchées tout en estimant leurs propriétés nutritionnelles malgré leur astringence et leur goût. De plus, en Corse [2] et en Sardaigne [6], ils sont utilisés pour faire une liqueur digestive populaire reconnue comme ayant des qualités stomachiques intéressantes et aussi comme un substitut au houblon pour la fabrication de la bière [2]. Dans le passé, ils étaient utilisés comme substitut du poivre noir [3] et pour décorer certains plats [7].

### III.2 Taxonomie du myrte commun

Le myrte commun (*Myrtus communis* L.), famille des myrtacées, pousse spontanément et en abondance sur tout le littoral Corse. C'est un arbrisseau d'un à deux mètres de hauteur ; en buissons denses d'un vert brillant. Il se remarque par ses fleurs blanches très ouvertes et ses nombreuses étamines en touffe ébouriffée. Son odeur aromatique forte et particulière est l'un de ses traits de caractère. La plante renferme de nombreuses poches sécrétrices surtout au niveau des feuilles. Ces dernières sont persistantes, opposées, à très court pétiole, coriaces et d'un vert brillant. Les fleurs apparaissent au début de l'été ; elles sont solitaires sur un long pédoncule à l'aisselle des feuilles et très odorantes. Les fruits sortent à l'automne, ce sont des baies ovoïdes noires bleuâtres à peau charnue, conservant à leur partie supérieure les restes du calice. Ces fruits sont comestibles mais âpres et astringents.

### III.3 Aspect économique

Le myrte commun est doté de vertus médicinales [08] notamment utilisé comme antiseptique et désinfectant mais également pour ses propriétés balsamiques. Ce sont les qualités aromatiques et médicinales du myrte qui favorisent son utilisation dans les industries pharmaceutique, cosmétique et agroalimentaire. Dans les régions méditerranéennes, on fait fermenter et macérer les baies pour obtenir de la liqueur et du vin [08].

### III.4 Les composés volatils du myrte commun

Diverses études concernent l'analyse des composés volatils présents dans les feuilles du myrte commun. En revanche, très peu de travaux traitent de la composition en volatils des baies.

En 1983, Mazza [09] identifie les composés volatils des baies du myrte (*myrtuscommunis*) par extraction au méthanol pendant 48 heures. L'extrait est analysé par CPG/SM et 67 constituants sont identifiés. Les principales molécules sont l' $\alpha$ -pinène, le 1,8-cinéole et le limonène représentant 72% de la fraction volatile. Les molécules hydrocarbonées représentent 51%, 11 terpènes hydrocarbonés sont identifiés (l' $\alpha$ -pinène, le 3-carène, le limonène, le  $\gamma$ -terpinène, le p-cymène et le terpinolène). La fraction oxygénée est dominée par des monoterpènes (57% de celle-ci) ; le 1,8 cinéole, le linalol, l' $\alpha$ -terpinéol sont les plus abondants.

Différents articles concernent l'étude des huiles essentielles obtenues par hydro distillation des feuilles du myrte commun. Ils fournissent une description détaillée de la composition chimique de ces huiles [11-12] et peuvent ainsi nous aider davantage dans l'interprétation de nos résultats.

Les premiers travaux datent de 1976 [11], l'auteur montre une composition en monoterpènes élevée dont l' $\alpha$ -pinène et le 1,8-cinéole sont les deux composés les plus abondants.

Les travaux successifs tendent à montrer une variabilité de la composition chimique des huiles essentielles du myrte en fonction de la géographie.

La quasi-totalité des huiles essentielles présente une abondance élevée en 1,8-cinéole (19-45%). On distingue 2 groupes selon que l'acétate de myrtényle soit présent en quantité appréciable ou absent. Chaque groupe peut être divisé en 2 sous-groupes en fonction du rapport -pinène / acétate de myrtényle ou du rapport -pinène / 1,8-cinéole.

Dans le 1er groupe, les huiles essentielles d'Algérie, du Portugal, de la France continentale, de l'Albanie, de la Yougoslavie sont caractérisées par d'importantes quantités d'acétate de myrtényle (9-25%) et d' -pinène (18-25%). En fait, il faudrait être plus nuancé ; se rattachant à ce groupe on a trouvé au Maroc et en France des huiles essentielles riches en terpinèn-4-ol. Les huiles essentielles d'Espagne présentent une abondance élevée en acétate de myrtényle (35%) et une proportion plus faible en -pinène (8%).

Au niveau du 2nd groupe, dans les huiles essentielles d'Iran, du Liban, on note des abondances équivalentes en 1,8-cinéole et en -pinène tandis que les huiles essentielles de Tunisie, de Sardaigne et de Corse se caractérisent par un taux particulièrement élevé en pinène (51-53%).

Enfin, les huiles essentielles de Grèce se singularisent par une quantité appréciable de limonène.

S'agissant plus spécialement de la composition de l'huile essentielle de Corse [13], elle est constituée d'une quarantaine de composés dont les majoritaires sont l' $\alpha$ -pinène (51,2%), le 1,8-cinéole (eucalyptol : 23,6%), le limonène (5,9%), l' $\alpha$ -terpinéol (3,8%) et l'acétate de géranyle (1,9%). La composition chimique est relativement stable de juin à novembre.

### III.5 Les flavonoïdes du myrte commun

Nous reprenons, ci-dessous, les principaux travaux relatifs à l'étude des composés phénoliques du myrte commun.

Les premières études sur les composés phénoliques ont été réalisées en 1967 par El- Sissi et El-Ansary [14] et concernent l'analyse des flavonoïdes contenus dans les feuilles.

En 1987, Diaz et Abeger [15] analysent les composés phénoliques simples et principalement les flavonoïdes et les acides phénoliques contenus dans les feuilles du myrte. Après extraction au méthanol, l'extrait est passé dans une colonne ouverte pour l'isolement des molécules. Les fractions ainsi récoltées sont soumises à des études chromatographiques, spectrophotométriques et spectrofluométriques. Les constituants identifiés sont les acides ellagique et gallique, la quercétine et la patulétine (Figure III.1).

Plus récemment, les travaux de Martin et coll., [16] sur les composés polyphénoliques du péricarpe du fruit du myrte indiquent une composition riche en myricétine, en hespéridine et en esculine. Les composés sont extraits par un mélange méthanol-eau (60 / 40) à température ambiante et séparés par chromatographie sur colonne ouverte. L'identification se fait par spectrométrie UV et par RMN du carbone-13 et du proton.

Romani et coll., [17] ont étudié la composition des polyphénols extraits au solvant (éthanol à 70 %) à partir des feuilles du myrte. L'extrait est purifié puis l'analyse qualitative et quantitative se fait par CLHP-DAD et CLHP/SM.

Les principaux composés sont l'acide gallique, l'acide caféique, l'acide éllagique, la (-) catéchine, la (-) épicatechine, la (-) épigallocatechine, la myricétine-3-O-galactoside, la myricétine-3-O-rhamnoside, la quercétine-3-O-galactoside et la quercétine-3-O-rhamnoside (Figure III.1). L'analyse est réalisée à plusieurs longueurs d'ondes à savoir : 254 nm, 280 nm, 310 nm, 330 nm et 360 nm.

Récemment, en 2006, Montoro et coll., [18] ont travaillé sur la stabilité et l'activité antioxydante des polyphénols extraits des baies du myrte pour la préparation des liqueurs en Sardaigne et en Italie.

Ils ont dosé les flavonoïdes et les anthocyanes par CLHP-UV-VIS et l'identification par LC/SM-ESI (couplage de la chromatographie en phase liquide à la spectrométrie de masse en mode ionisation : Electrospray), en se plaçant à deux longueurs d'ondes caractéristiques de ces deux classes de composés polyphénoliques à savoir 350 nm et 520 nm. La macération s'est déroulée en laissant les baies au contact de l'éthanol à 70% pendant 40

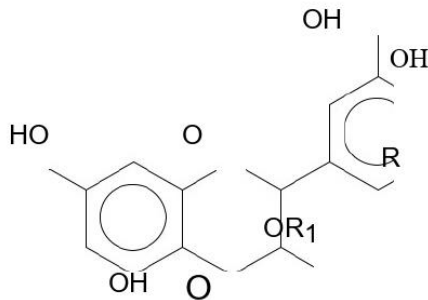
jours. Ils ont pu identifier 14 composés, parmi lesquels 8 anthocyanes dont les majoritaires sont la delphinidine-3-O-glucoside, la pétunidine-3-O-glucoside et la cyanidine-3-O-glucoside. À des teneurs plus faibles, on trouve la cyanidine-3-O-glucoside, la paéonidine-3-O-glucoside, la delphinidine-3-O-arabinoside, la pétunidine-3-O-arabinoside, la malvidine-3-O-arabinoside, la paéonidine-3-O-arabinoside et la delphinidine-3-O-arabinoside (Figure III.1). Ils indiquent aussi la présence de 6 flavonoïdes, dont les composés majoritaires sont la myricétine-3-O-galactoside, la myricétine-3-O-rhamnoside et la quercétine-3-O-glucoside. À des concentrations plus faibles, on note la présence de la myricétine-3-O-arabinoside, de la

Ils ont montré que les concentrations en flavonoïdes restent stables pendant une conservation d'un an contrairement aux anthocyanes dont les quantités diminuent rapidement au bout de trois mois pour s'annuler après six mois de conservation.

Montora et coll., [18] utilisent différentes techniques pour l'identification (RMN et LC-ES/MS) et la quantification (CLHP-UV-VIS en utilisant des standards internes) des anthocyanes présents dans les baies du myrte.

Flavonols simples et glycosides :

myricétine-3-O-galactoside, R=OH, R<sub>1</sub>=galactose



myricétine-3-O-arabinoside, R=OH, R<sub>1</sub>=arabinoose

myricétine-3-O-rhamnoside, R=OH, R<sub>1</sub>=rhamnose

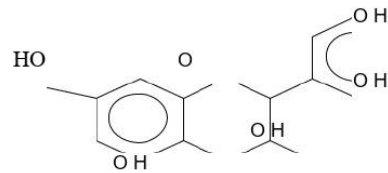
quercétine-3-O-rhamnoside, R=H, R<sub>1</sub>= rhamnose

quercétine-3-O-glucoside, R=H, R<sub>1</sub>=glucose

myricétine, R=OH, R<sub>1</sub>=H

quercétine, R=H, R<sub>1</sub>=H

Flavanols :



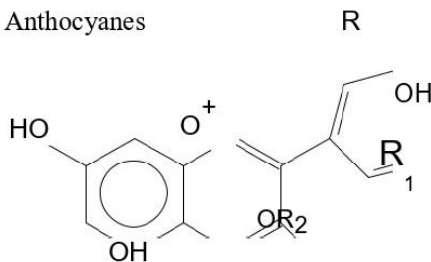
isomères :

catéchine, R=H

épicatechine, R=H

épigallocatechine, R=H

Anthocyanes



delphinidine-3-O-glucoside, R=R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=glucose pétunidine-

3-O-glucoside, R=OH, R<sub>1</sub>=OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=glucose cyanidine-3-O-

glucoside, R=OH, R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=glucose paéonidine-3-O-

glucoside, R=OCH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=glucose malvidine -3-O-

glucoside, R=R<sub>1</sub>=OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=glucose delphinidine-3-O-

arabinoside, R=R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=arabinoose pétunidine-3-O-

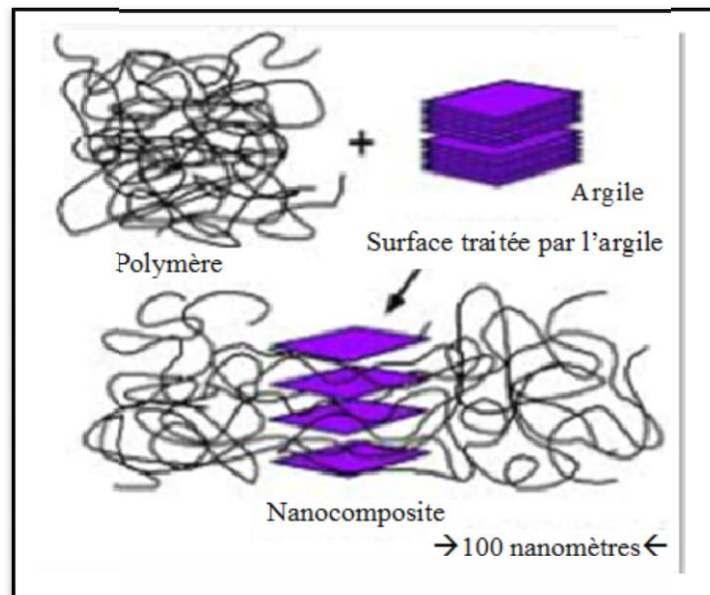
arabinoside, R=OH, R<sub>1</sub>=OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=arabinoose malvidine-3-O-

arabinoside, R=R<sub>1</sub>=OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=arabinoose

**Figure III.1.** Structures des anthocyanes, des flavonols simples et glycosides et des flavanols.

L'ARGILE**III.6 Introduction**

Le terme de nanocomposite décrit un matériau biphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique. La matrice peut être métallique[19], céramique ou polymère. Le rôle du renfort est soit d'améliorer la ténacité du matériau, soit d'apporter un renforcement mécanique (charges plus rigides que la matrice). Dans ce chapitre, nous nous focaliserons sur les matériaux composites à matrice polymère (Figure III.2). [20,21]



**Figure III.2:** Structure d'un nanocomposite

Leur particularité, comparée aux matériaux composites classiques, est de présenter une interface importante (de l'ordre de  $10^8 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ). Ils ont suscité un grand intérêt dans le domaine académique et industriel en raison de leurs propriétés remarquables. Ces propriétés sont affectées considérablement selon les dimensions et la microstructure de la phase dispersée. [22] Les nano charges utilisées peuvent ainsi être :

-Unidimensionnelles : les charges se présentent sous forme de plans d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et de dimensions latérales allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres tels que les minéraux en couches type argile, [23,24]

- Bidimensionnelles : Les deux dimensions sont de l'ordre du nanomètre et la troisième est très largement plus grande, formant ainsi une structure fibrillaire (comme les nanotubes de carbone, nanofils, nanofibres, whiskers de cellulose, etc) [25]. Ce type de renforts permet d'améliorer la rigidité du polymère de base.

- Tridimensionnelles : Les nanoparticules utilisées sont isodimensionnelles et sphériques telles que des billes de silice nanométriques, les nanowhiskers, etc. [26]

Le tableau 1 résume les dimensions caractéristiques des principales charges utilisées.

**Tableau III.1** : Dimension caractéristiques des principales charges utilisées

Type de renfort	Forme	Dimensions typiques
Particules de silice	Sphères	Diamètre : 30-150 nm
Whiskers de cellulose	Bâtonnets rigides	Diamètre : 15 nm Longueur : 1 $\mu\text{m}$
Nanotubes de carbone	Tubes flexibles	Diamètre : 30 nm Longueur : 10-50 $\mu\text{m}$
Silicates en feuillets	Disques flexibles	Diamètre : 50-500 nm Epaisseur : 1 nm

L'incorporation de silicates lamellaires dans la matrice de polymère est connue depuis plus de 50 ans. [27] En effet, l'une des premières études systématiques sur l'interaction entre une argile minérale et une macromolécule remonte à 1949, lorsque Bower [27] décrit l'absorption d'ADN par la montmorillonite.

Les argiles utilisées pour la synthèse des nanocomposites sont des minéraux naturels ou synthétiques qui consistent en des couches très fines liées entre elles par des contre-ions. [28] Leur principale caractéristique est de posséder une structure cristalline en feuillet d'épaisseur nanométrique. [19] Leur bloc de construction de base consiste en couches tétraédriques dans lesquelles le silicium est entouré par quatre atomes d'oxygène et des couches octaédriques dans lesquelles un métal comme l'aluminium est entouré par huit atomes d'oxygène.

### III.7 Les types des minéraux argileux

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles selon:

- **Les minéraux de type 1:1 (ou T-O)** ; ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 Å. Ce type correspond aux groupes de la kaolinite

- **Les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T)** ; ont une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å, et cela est selon le contenu de l'inter feuillet. Ce type correspond aux groupes du talc, des Smectites, et celui des micas.

- **Les minéraux de type 2:2 (ou T-O-T-O)** ; ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un inter feuillet constitué par une couche d'octaèdres.

L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å; à ce type correspond le groupe du chlorite.

- **Minéraux Interstratifiés** ; L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles.

**Tableau III.2** : Classification des principaux groupes de minéraux argileux.

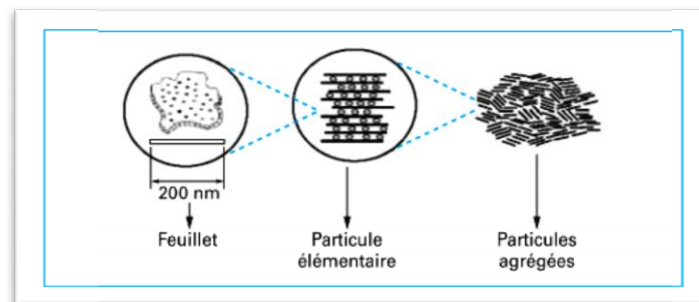
Groupe de minéraux argileux	Espèce minérale	Structure
		T – couche de tétraèdres O – couche octaèdre
Kaolinites	Halloysite, Dickite	Minéraux à 2 couches T- O T- O
Smectites	Montmorillonite, Saponite, Beidellite, Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Illites, Vermiculites, Micas	Illite, Vermiculite, Muscovite, Biotite	H <sub>2</sub> O Cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sépiolites, Palygorskites	Sépiolite, (écume de mer), Attapulgite	Minéraux en lattes T-O-T      T-O-T T-O-T

### III.8 la montmorillonite

Parmi les différents types de minéraux argileux, la montmorillonite est de loin la plus couramment utilisée pour la préparation de polymère-nanocomposites et ce, surtout depuis le succès des travaux des chercheurs de TOYOTA sur l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques du nylon-6 après un ajout de seulement 5% en masse de montmorillonite. [29]

La montmorillonite a été découverte en France à Montmorillon en 1847 par Damour et Salvétat [30] et identifiée par Knight en 1986. [31]

C'est une argile très répandue qui se présente sous forme d'une poudre de granulométrie micrométrique. Elle fait partie de la famille des phyllo-silicates de type T-O-T ou 2:1. Ce sont des grains formés par agrégation de particules élémentaires (Figure III.3).



**Figure III.3.** Microstructure de la montmorillonite [19]

Comme nous l'avons mentionné avant dans le type 2 :1, chaque feuillet est composé d'une couche octaédrique d'alumine ou de magnésium encadrée par deux couches tétraédriques externes de silice, de telle manière que la couche octaédrique ait en commun avec la couche tétraédrique ses atomes d'oxygène (Figure III.4).

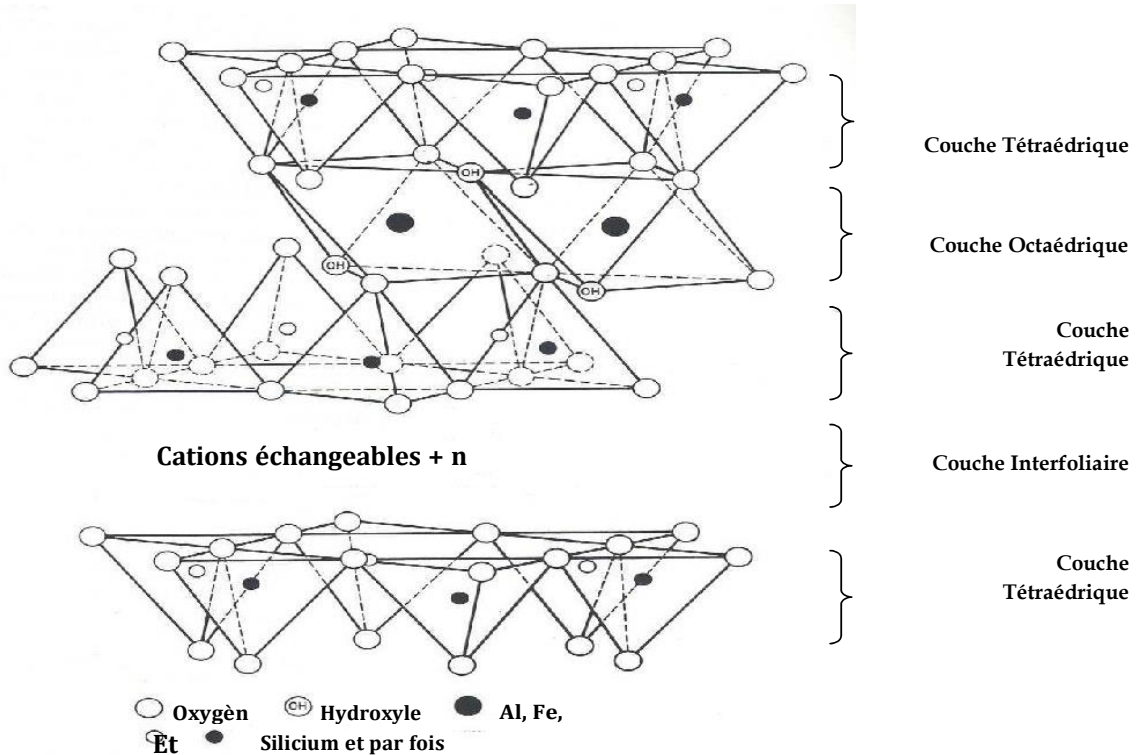


Figure III.4: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate [33]

### III.9 Microstructure de la Montmorillonite

D'une manière générale, la Montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle : en feuillet (ou plaquette), en particule primaire ou agrégats, comme schématisé dans la Figure III.5:

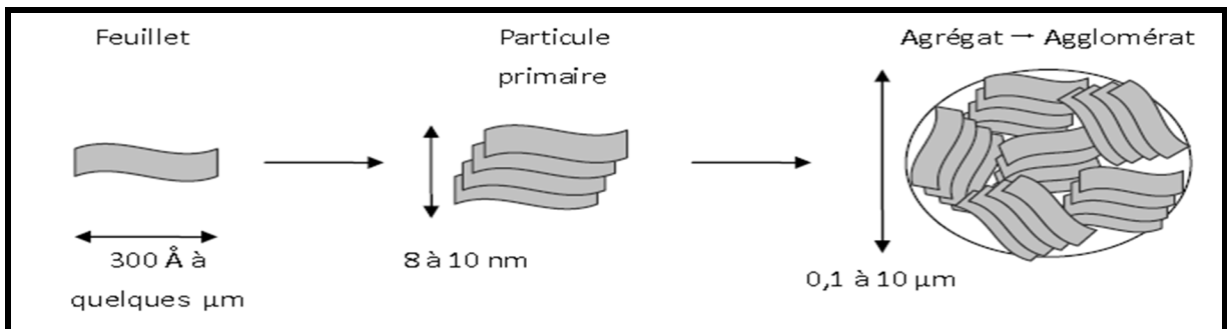


Figure III.5: Structure multi-échelle de la montmorillonite [34]

#### ❖ Le feuillet :

Les feuillets sont les unités structurales de base qui définissent la minéralogie, le type d'argile, les propriétés physicochimiques et le comportement macroscopique. Le glissement représente la répétition horizontale de la demi-aiguille dans les directions x et y.

Il s'apparente à un disque ou une plaquette magnétique, avec des dimensions latérales de l'ordre du micron et une épaisseur de l'ordre du nanomètre.

❖ **La particule primaire :**

Il est constitué de 5 à 10 feuillets empilés maintenues ensemble par l'attraction électrostatique entre les ions compensateurs et les feuillets.

Son épaisseur est généralement de 8 à 10 nanomètres et la taille des particules est presque constante, c'est-à-dire que lorsque la montmorillonite se dilate, la distance intercouche devient plus grande et le nombre de feuilles dans les particules devient plus petit.

❖ **L'agrégat :**

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns. [35]

### III.10 Capacité d'échange cationique (CEC)

Il s'agit de la capacité de l'argile à interagir avec les produits chimiques présents dans les solutions aqueuses. Ces produits chimiques, qui peuvent être des ions ou des molécules, pourront être adsorbés ou adsorbés sur les surfaces externes ou internes des particules d'argile. Elle est mesurée en nombre de charges fixées à la surface de l'argile, plus précisément en moles de charge ionique pour 100 grammes d'argile sèche (méquivalents/100 grammes). 11 Cette propriété est fortement dépendante de la nature de la substitution isomorphe dans les couches argileuses tétraédriques et octaédriques. Chaque type d'argiles présente ainsi sa CEC spécifique allant d'environ 0.9-1.2 mequiv/100g. [36] La charge de la couche n'étant pas constante et variant d'une couche à une autre, La CEC est considérée comme une valeur moyenne. Il est à noter que lorsque plusieurs espèces cationiques sont présentes dans une solution, un processus de sélection va s'opérer entre les différentes espèces : plus un cation est présent en forte concentration dans la solution, plus il sera présent à la surface de l'argile. A titre d'exemple, Na-montmorillonite, composée de deux couches tétraédriques de silice externes et une couche centrale octaédrique possédant une charge de 0,67 par maille unitaire de formule  $[Al_{3,33}Mg_{0,67}]^{-0,67}Si_8O_{20}(OH)_4$  et d'un espace interfoliaire aqueux contenant 0,67  $Na^+$  par maille élémentaire  $(n \times H_2O)Na_{0,67}$ , est obtenue en plaçant de la montmorillonite naturelle dans une solution aqueuse de chlorure de sodium.[19]

### III.11 Nanocomposites à matrice polymère :

Au cours des 20 dernières années, une attention très particulière a été portée sur la synthèse de nanocomposites à matrice polymère. [37,38]

Ils constituent une classe de matériaux émergente aux propriétés prometteuses[39] notamment en termes de propriétés mécaniques,[40] propriétés barrières,[41] stabilité thermique,[42] retardateurs de flamme, [43] matériaux à module d'élasticité élevé. [44]Ceci est dû essentiellement à la très grande surface d'interaction entre la matrice polymère et le nanorenfort et à la morphologie de l'ensemble.

Parmi les différents nanorenforts décrits, une attention particulière a été portée aux argiles pour l'élaboration de nanocomposites. Les argiles (phyllosilicates) se trouvent être l'un des renforts idéals pour les polymères et ce, essentiellement grâce à la surface de contact très élevée des argiles dispersées. [21]Les nanocomposites lamellaires sont aussi des systèmes très prometteurs pour de nouvelles applications technologiques comme dans les domaines de l'aérospatial, l'automobile, la biotechnologie, l'électronique, l'énergie, la médecine et l'industrie optique.[45] Il a été établi que des améliorations considérables des propriétés physiques telles que la résistance et le module de traction, la température de distorsion thermique et la perméabilité aux gaz peuvent être obtenues par addition d'une faible fraction d'argile à la matrice polymère et ce, sans nuire à l'homogénéité optique du matériau. [46]

### III.12 Structure des nanocomposites :

Suivant la méthode utilisée pour la préparation des nanocomposites à base de Polymère–argile et la nature des composés utilisés ( l'argile organiquement modifiée ou non, cation organique et polymère), il est possible d'obtenir principalement trois types de composites différents (Figure III.6) :

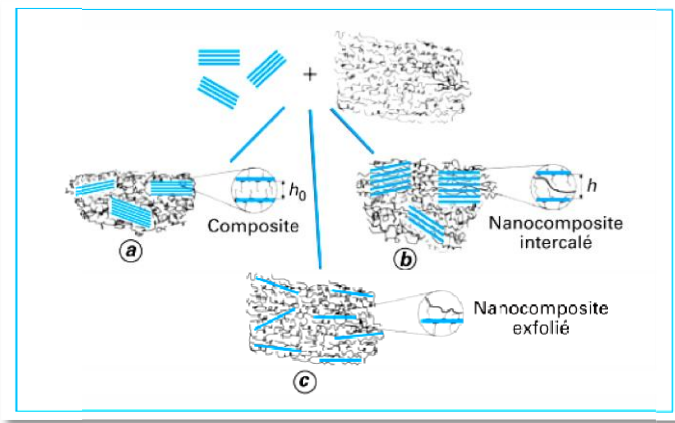


Figure III.6: Structure de nanocomposites à matrice polymère [19]

### III.13 Applications

Du fait des propriétés présentées par les montmorillonites citées plus haut, elles connaissent un champ d'applications très varié:

- Dans l'industrie pétrolière, notamment dans le domaine de la catalyse [47] :

- ❖ La montmorillonite traitée par acide est utilisée dans de nombreuses réactions telles que la dimérisation des acides gras insaturés en acides dicarboxyliques et l'alkylation des phénols.
- ❖ Les montmorillonites échangées par les cations sont aussi des catalyseurs efficaces, nous donnons par exemple: les montmorillonites échangées par Al et Cr sont utilisées dans des réactions de lactonisation, nous notons aussi les montmorillonites échangées par le Fe et le Co qui servent à la protonation de plusieurs espèces organiques. La Bentonite sodique échangée par des cations avec une densité de charge élevée tels que: Al, Cu, Fe et Cr, sont des catalyseurs efficaces et sélectifs pour la production de l'acétate d'éthyle à partir de l'éthylène et l'acide acétique.

- Dans le forage comme un fluide de forage.

- Dans le domaine de la dépollution, la Bentonite connaît un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs [48,49]

Ce qui nous mène à l'une des principales applications: la rétention des gaz à effet de serre, en particulier le CO<sub>2</sub>.

Références bibliographiques

- [1]: Snow, N.; McFadden, J.; Evans, T.M.; Salywon, A.M.; Wojciechowski, M.F.; Wilson, P.G. Morphological and molecular evidence of polyphyly in rhodomyrtus (Myrtaceae: Myrteae). *Syst. Bot.* 2011, 36, 390–404.
- [2]: Barboni, T.; Venturini, N.; Paolini, J.; Desjobert, J.M.; Chiaramonti, N.; Costa, J. Characterisation of volatiles and polyphenols for quality assessment of alcoholic beverages prepared from Corsican *Myrtus communis* berries. *Food Chem.* 2010, 122, 1304–1312.
- [3]: Özek, T.; Demirci, B.; Baser, K.H.C. Chemical composition of Turkish myrtle oil. *J. Essent. Oil Res.* 2000, 12, 541–544.
- [4]: Berka-Zougali, B.; Hassani, A.; Besombes, C.; Allaf, K. Extraction of essential oils from Algerian myrtle leaves using instant controlled pressure drop technology. *J. Chromatogr. A* 2010, 1217, 6134–6142.
- [5]: Aydın, C.; Özcan, M.M. Determination of nutritional and physical properties of myrtle (*Myrtus communis* L.) fruits growing wild in Turkey. *J. Food Eng.* 2007, 79, 453–458.
- [6]: Flamini, G.; Cioni, P.L.; Morelli, I.; Maccioni, S.; Baldini, R. Phytochemical typologies in some populations of *Myrtus communis* L. On Caprione Promontory (East Liguria, Italy). *Food Chem.* 2004, 85, 599–604.
- [7]: Gardeli, C.; Papageorgiou, V.; Mallouchos, A.; Theodosis, K.; Komaitis, M. Essential oil composition of *Pistacia lentiscus* L. and *Myrtus communis* L.: Evaluation of antioxidant capacity of methanolic extracts. *Food Chem.* 2008, 107, 1120–1130.
- [8]: Scortichini M., *Rivista di Frutticoltura*, 12, 47-53, 1986.
- [9]: Mazza G., *Journal of Chromatography*, 264, 304, 1983.
- [10] Flamini G., Cioni P.L., Morelli I., Maccioni S., Baldini R., *Food chemistry*, 85, 599-604, 2004.

- [11]: Lawrence B.M., Essential oils, 1976-1977. "Handbook of Conducting Polymers", 2<sup>ème</sup> Edition, Marcel Dekker Inc., New York, (1998), pp: 1070.
- [12]: Bradesi P., Tomi F., Casanova J., Costa J., Bernardini A.F., Journal of essential oilResearch, 9, 283-288, 1997.
- [13] : Bradesi P., Tomi F., Casanova J., Costa J., Bernardini A.F., Journal of essential oilResearch, 9, 283-288, 1997.
- [14]: " El-Sissi H.I., El-Ansary H., Planta Medica, 1, 41-51, 1967.
- [15]: Diaz A.M., Aberger A., Plantes médicinales et phytothérapie, 21, 317-322, 1987.
- [16]: Martin T., Rubio B., Villaescusa L., Fernandez L., Diaz A.M., Pharmaceutical Biology, 37, 28-31, 1999.
- [17]: Romani A., Pinelli P., Mulinacci N., Vincieri F.F., Tattini M., Chromatographia, 49, 17-20, 1999
- [18]: Montoro P., Tuberoso C.I.G., Piacente S., Perrone A., De Feo V., Cabras P., Pizza C.,Journal of Pharmaceutical Analysis, 12, 33-39, 2006.
- [19]: J-M. Gloaguen, J-M. Lefebvre. *Technique de l'Ingénieur. L'expertise technique et scientifique de référence*. N2615 **2007**.
- [20]. F. Dalmas. *These Science et Génie des Matériaux (Ingénieur INSA)*. 18 Novembre **2005**.
- [21]. A. A. Azee, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui. *Composites: Part B* 45 **2013** 308–320
- [22]. X. Fu, S. Qutubuddin. *Materials Letters* 42 2000 12–15.
- [23]. S. S. Ray, M. Okamoto. *Progress in Polymer Science* 28 **2003** 1539-1641.
- [24]. Q. H. Zeng, A. B. Yu, G. Q. Lu, D. R. Paul. *Journal of Nanoscience Nanotechnology* 5 **2005** 1574-1592.
- [25]: V. Favier, G. R. Canova, S. C. Shrivastava, J. Y. Cavaille. *Journal of Polymer Engineering Science* 37 **1997** 1732–1739
- [26]: H. Y. Liu, G. T. Wang, Y. W. Mai, Y. Zeng. *Composites Part B- Engineering* 42 **2011** 2170–2175.

- [27]: C. A. Bower. *IOWA Agricultural Experiment Stations Research* 362 **1949** 39–42.
- [28]: J. C. Miranda-Trevino, C. A. Coles. *Applied Clay Science* 23 **2003** 133–139.
- [29]: A. Di Gianni, R. Bongiovanni, L. Conzatti, S. Turri. *Journal of Colloid and Interface Science* 336 **2009** 455–461.
- [30]: A. A. Damour, D. Salvétat. *American Chemistry Physic Ser.* 21 **1847** 376-383.
- [31]: W. C. Knight. *Journal of Engineering Minerals* 66 **1986** 491.
- [32]: A. Laforgue, "Synthèse et Caractérisation de Polymères Conducteurs – Application au Stockage de l'Energie", Thèse Doctorat, Paris: Université Paris XII - Val de Marne, 2001, 188 p.
- [33] F.MOKHTARI. synthèse et caractérisation d'argiles pontées a AL., Ti, thèse de magister, université ES.SENIA ORAN 1991.
- [34]: Lepuard L. Nanocomposites epoxy/amine/ Montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse matériaux, INSA de Lyon, p.252, (2002).
- [35]: A. Ruellan, J. Deletang, Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols, Orstorm, Paris (1997)
- [36]: X. Kornmann, H. Lindberg, L. A. Berglund. *Polymer* 42 **2001** 1303-1310.
- [37] G. Wu, Y. Xie, E. Ou, L. Zhang, Y. Xiong, W. Xu. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 118 **2010** 1675–1682.
- [38] D. Wang , J. Zhu , Q. Yao , C. A. Wilkie. *Journal of Materials Chemistry* 14 **2002**  
3837–3843
- [39] R. Waché, M-H. Klopffer, E. Vinciguerra, S. Gonzalez. *Matériaux*. **2002**.
- [40] P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Journal of Applied Clay Science* 15 **1999** 11-29.
- [41] R. K. Bharadwaj. *Macromolecules* 34 **2001** 9189–9192.
- [42] M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino, *Macromolecular Materials and Engineering* 279 **2000** 1-9.

- [43] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. M. Lopez-Cuesta, Ph. Dubois. *Materials Science and Engineering R* 163 **2009** 100–125.
- [44] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides. *Progress in Polymer Science* 33 **2008** 1119–1198.
- [45] A. Illaik. *Thèse en Sciences des Matériaux*. 29 septembre **2008**.
- [46] J. W. Cho, D. R. Paul. *Polymer* 42 **2001** 1083–1094.
- [47] H.H. Murray, « Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays», Chapter 6, Elsevier. Edition 2007.
- [48] Y.H. Shen, 2002. *Water Research*. 36, 1107.
- [49] J. Ojiang, C. Cooper, S. Ouki, 2002. *Chemosphère*. 47, 711

# Chapitre IV

## MATERIAUX ET TECHNIQUE

**IV. 1. Introduction :**

Dans ce travail le Poly-aniline étudiée est synthétisée par voie chimique oxydante à partir de monomère Aniline et une teneur variable de l'extrait des noyaux des myrtes et l'argile ajoutée en cours de la réaction de polymérisation.

**IV.2. Matériaux utilisés :****➤Matériels et appareils :**

- L'étuve ;
- Broyeur ;
- Balance électronique ;
- Agitateur électronique ;
- Dispositif évaporateur rotatif (rota vapeur) :
- 2 ballons (de solution et de récupération du solvant) ;
- Réfrigérant ;
- Plaque chauffante ;
- Elévateur ;
- Papier filtre ;
- Eprouvette graduée ;
- Entonnoirs ;
- Ampoule à brome ;
- Cristalliseur ;
- Thermomètre ;
- Support ;
- Sering ;
- Glass pour le refroidissement ;
- Bécher ;

- Fiole jaugé ;
- Eau distillée ;
- Conductimètre.

➤ **Produits utilisés :**

- Poudre des noyaux des MYRTUS
- l'argile (brute ; sodique ; purifier)
- Persulfate d'ammonium
  - o Formule générale :  $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$  ;
  - o Masse molaire :  $M = 228,2 \text{ g/mole}$  ;
  - o Pureté : 100 % ;
  - o Marque : Riedel-de Haen.

➤ **Les monomères utilisés :**

- L'aniline.  
Formule générale ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ .
  - o Masse molaire :  $M = 93,13 \text{ g/mole}$  ;
  - o Pureté :  $\geq 99 \%$  ;
  - o Point de fusion :  $-6_ -5^\circ\text{C}$  ;
  - o Point d'ébullition :  $70_ 71^\circ\text{C}$  ;
  - o Densité :  $d = 1,022$  ;
  - o Marque : PANREAC.

➤ **Le milieu réactionnel :**

- .L'acide sulfurique :
- o Formule generale :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
  - o Masse molaire :  $M 43,13 \text{ g/mole}$  ;
  - o Pureté :  $> 99 \%$  ;
  - o Marque: GPRRECTAPUR

**➤ Solvant utilisé :****▪ L'acétone**

o Formule générale:  $C_3H_6O$  .

o Pureté:99%

o Marque :EMSURE.

**▪ L'éthanol.**

o Formule générale:  $C_2H_5OH$  .

o Pureté :95-96 % ;

o Marque :EMSURE.

**IV.3. Préparation des composites**

Pour la préparation des composites ; on a suivi quatre étapes principales :

- ✓ La préparation de l'extrait des noyaux des MYRTUS.
- ✓ La préparation de l'argile(brute ; sodique ; purifier).
- ✓ La synthèse de de PANI vierge
- ✓ Le dopage par la charge ENM et l'argile.

**IV.3.1. Préparation de l'extrait des noyaux des myrtes (ENM) :****a. Prélèvement :**

Les noyaux étudiés proviennent de MYRTUS SONTORIGINAIREs de la région méditerranéenne récupérés de la montagne de CHEKFA wilaya de JIJEL.



**Figure IV.1.** L'arbre de myrte

**b. Préparation de la poudre :**

Les noyaux ont été trempés dans l'eau et rincés pour enlever la chair adhérente, placés dans une étuve et séchés pendant 48h. Ensuite, Nous avons procédé du broyage à l'aide d'un broyeur électrique, pour obtenir une poudre très fine.



**Figure IV.2.** Noyaux des myrtes.



**Figure IV.3** .Poudre de noyaux des myrte.

**c. Extraction solide-liquide (macération) de la poudre du Noyaux des myrtes (ENM)**

**Mode opératoire :**

Dans extraction solide-liquide (macération) de la poudre du noyau des myrtus on a suivre quatre étapes

**La 1ere étape :** extraction solide-liquide (macération).

Dans cette étape nous avons tenté d'extraire les composé phénolique d'une quantité de 100g des poudres végétales qui a été mise en constat avec (420 ml éthanol +180ml l'eau distillé), Agitation du mélange est pendant 24h.Éthanol été choisi de manière à solubilisé maximum des composés.



**Figure IV.4.** Agitation du mélange pendant 24h.

### 2eme étapes : filtration

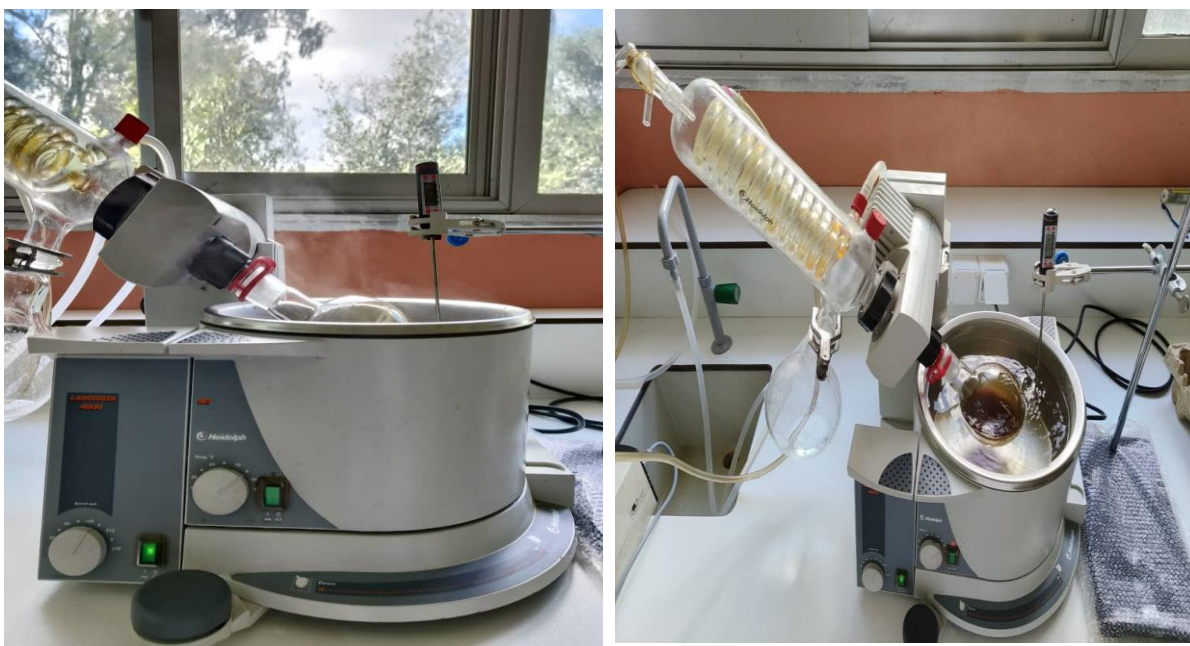
Nous avons filtré le macérât à l'aide d'un montage de filtration pour séparer la phase solide (la poudre) de la phase liquide (éthanol + extrait des NM).



**Figure IV.5.** Montage de filtration

**3eme étapes:** évaporation du solvant d'extraction.

On place la solution obtenu après la filtration à évaporer dans le ballon 1 et le mètre ensuite sous rotation. On ouvre le robinet d'eau froide reliaer au réfrigérant et on chauffe le bain d'eau à  $T=70^{\circ}\text{C}$  avec une rotation de 200 Tours par min. A La fin de distillation on observe par l'arrêt de l'écoulement dans le ballon 2 récepteur. Une fois la distillation terminé on coupe l'eau du réfrigérant et on récupère le ballon d'évaporation.



**Figure IV.6.** Montage de l'évaporateur rotatif.

**4eme étapes :** récupération de l'extrait.

On récupère l'extrait de l'évaporateur rotatif et on place dans l'étuve  $100^{\circ}\text{C}$  pour le séchage pendant 4 h.



**Figure IV.7.** L'extrait Après Séchage

## IV.3.2. Synthèse d'une Polyaniline

### IV.3.2.1. Protocole expérimental

#### a. Préparation des solutions

##### ▪ Solution d'acide sulfurique; ( $H_2SO_4$ )

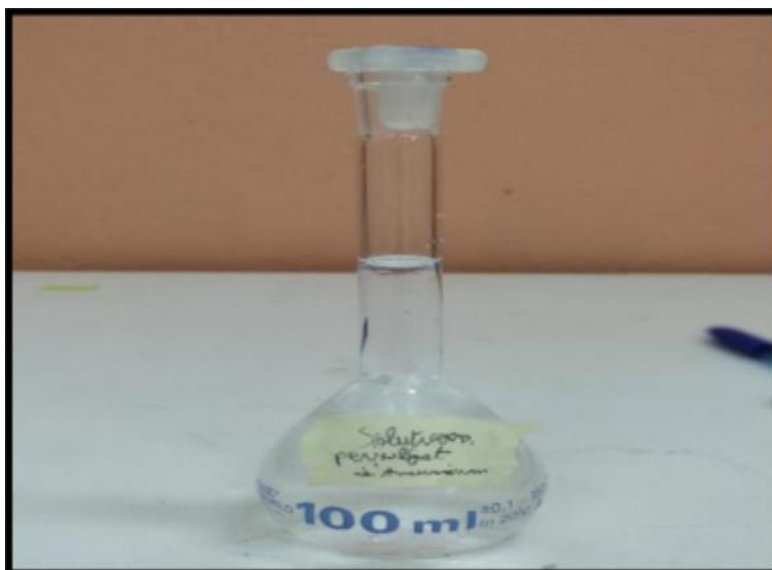
Dans une fiole jaugée de 500 ml on a préparé une solution d'acide sulfurique (pH=1), on a mis un peu d'eau distillée puis on a dissous 2.8 ml d'acide sulfurique après ont contenu le volume avec de l'eau distillée jusqu'à trait de jaugee.



**Figure IV.8.** Réparation la solution de persulfate d'acide sulfurique.

▪ **Solution de persulfate d'ammonium [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]**

Dans une autre fiole de 100 ml. On a préparé une solution de persulfate d'ammonium on a dissous 5.7 g de persulfate d'ammonium dans 100 ml de solution d'acide sulfurique déjà préparé.



**Figure IV.9.** Préparation la solution de persulfate d'ammonium.

▪ **Solution d'aniline (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N)**

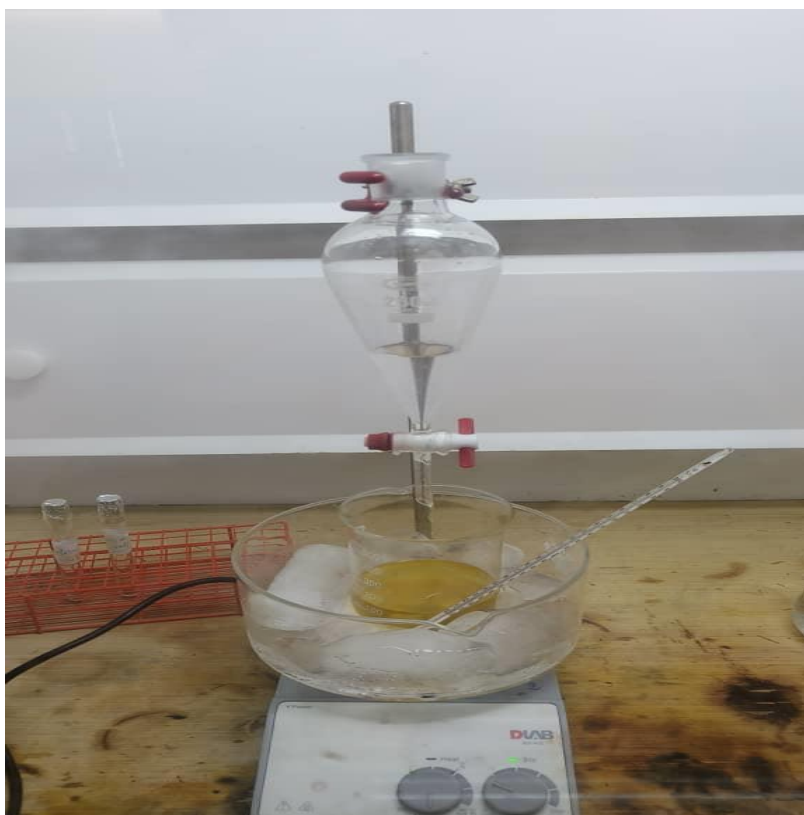
Dans une autre fiole on prépare une solution d'aniline, on dissout 4.55 ml d'aniline dans 100 ml de solution d'acide sulfurique déjà préparé.



**Figure IV.10.** Préparation la solution d'aniline.

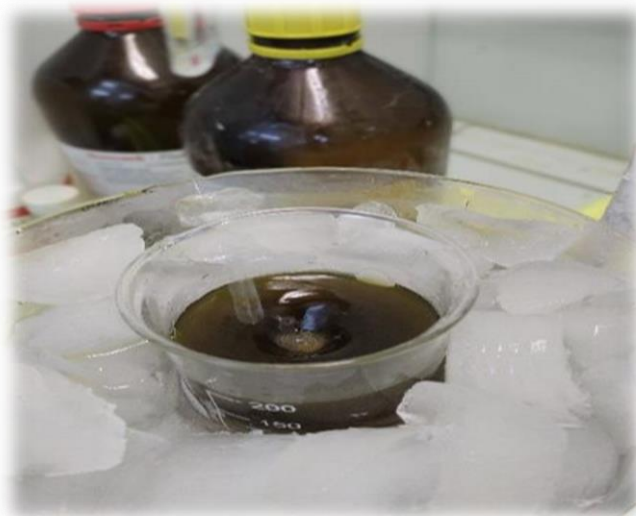
**b. Réaction de synthèse PANI**

Pendant ce temps, on a réalisé le montage réactionnel schématisé sur la figure, on averse le contenu de persulfate d'ammonium dans 100 ml d'acide sulfurique précédent dans l'ampoule à brome. Dans le ballon, on a mis la solution d'aniline, puis on a refroidi le ballon avec la glace jusqu'à atteindre la température de synthèse (5°C). Une fois cette température atteinte, on a ajouté goutte à goutte la solution de persulfate d'ammonium (oxydante) à l'aide d'une ampoule à brome.



**Figure IV.11.**Montage de synthèse de poly aniline.

Lorsque tout le contenu de l'ampoule est déversé, on a laissé le tout sous agitation pendant 1 heure, le mélange se colorer après 3 à 5 minutes pour passer de l'incolore à une solution colloïdale d'un précipité vert foncé.



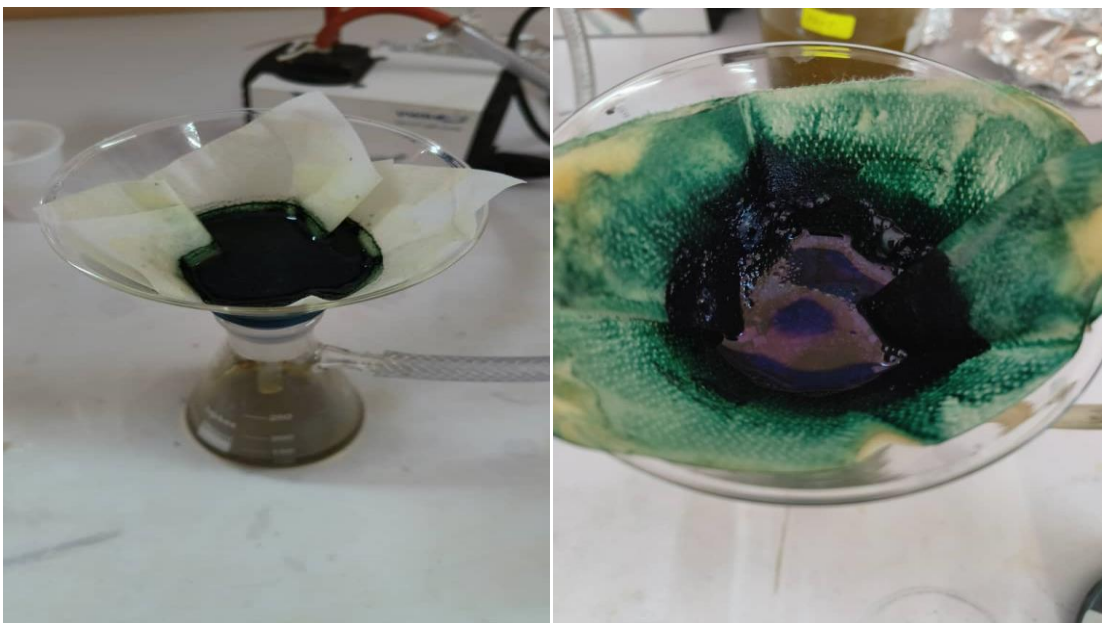
**Figure IV.12.**Début de changement de couleur de polyaniline



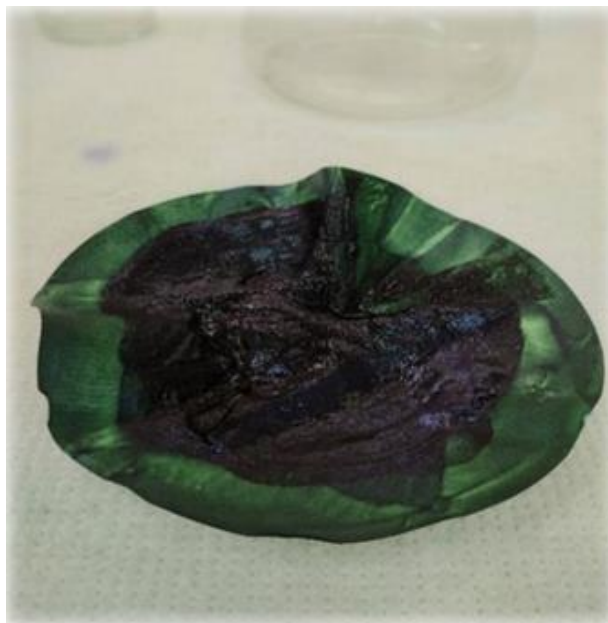
**Figure IV.13.**Polyaniline après changement de couleur (vert foncé).

**c. Filtration**

Quand la synthèse est terminée on a filtré le mélange obtenu pour récupérer le polymère synthétisé (polyaniline)



**Figure IV.14.**Filtration.



**Figure IV.15.**Polyaniline obtenu après la filtration.

**d. Séchage**

On a séché le polymère obtenu à l'aide d'une étuve à 40°C pendant 48heures.



**Figure IV.16.** L'étuve



**Figure IV.17.** Polyaniline après le séchage.

### IV.3.3. Preparation de l argile

Pour aboutir à notre résultat qui celui de la préparation des nanocomposites (PS/argile) par polymérisation in-situ nous devons traiter l'argile selon les étapes suivantes :

- Broyage de la bentonite ;
- Tamisage de la bentonite ;
- Purification de la bentonite ;
- Echange cationique ;
- Lavage ; rinçage ; séchage broyage ;

#### IV.3.3.1. Broyage de l'argile

La bentonite est extraite du minerai de Maghnia sous forme de petits blocs de diamètre moyen de 1 à 10 cm du point de vue pratique il est primordial de la faire broyer à l'aide d'un broyeur afin de réduire sa granulométrie ; autrement dit la transformer en poudre très fine ayant un diamètre compris entre 60-90  $\mu\text{m}$  pour mieux la travailler.



**Figure IV.18.** Broyage manuel d'argile.

### IV.3.3.2. Tamisage d'argile

Après avoir effectué le broyage de notre argile il nécessaire de tamiser on l'a faisant passé dans un tamis dans le but de récupérer les particules qui ont tous la même granulométrie et récupérer donc une poudre homogène et de se débarrasser des grosse particules retenue par le tamis et qui ont était mal broyer.

### IV.3.3.3 .Purification de l'argile

L'objectif de la purification est d'obtenir une bentonite naturelle dépourvue de toutes les impuretés et phases cristalline quelle contient (quartz, feldspath, calcite, matière organique...), pour cela nous prenons 60g de notre argile après l'avoir pesé dans une balance électronique, que on l'introduit dans un bécher de 2 l, ensuite on lui additionne 60 ml d'eau oxygéné et puis on complète avec de l'eau distillé jusqu'à ce que on atteigne la graduation de 2L. Enfin on met le bécher dans un agitateur à champ magnétique et on le laisse sous agitation durant 3h. On répète la même opération cinq fois afin de traiter toute la quantité d'argile qu'on a. Une fois après avoir récupéré chaque bécher on les met dans des éprouvettes de 1 L et on les laisse durant un temps assez important afin qu'elles puissent décanter. Après un certain temps nécessaire pour que la décantation s'effectue, on constate l'apparition de trois phases, la première phase qui se trouve on bas de l'éprouvette contient de l'argile contenant quelques impuretés, la deuxième phase est qui est la phase qui se trouve au milieu de l'éprouvette comprend des particules d'argile purifié en suspension dans l'eau, et la troisième phase contient de l'eau dépourvue d'argile. On verse la quantité d'eau surnagent de l'éprouvette ensuite on met la deuxième phase dans des éprouvettes de 500ml et on les laisse pendant un certain temps pour quelles peuvent décanter à leur tour. La quantité d'argile qui se trouve au fond des éprouvettes on la remet dans des béchers de 2L pour lancer un nouveau cycle de purification a cette phase durant 3h. On laisse les béchers et les éprouvettes décanter pendant 24h, après leur décantation on sépare l'eau de l'argile et on récupère notre argile purifiée. L'argile ainsi récupéré est séchée dans une étuve à 100 C° pendant 3 heures.

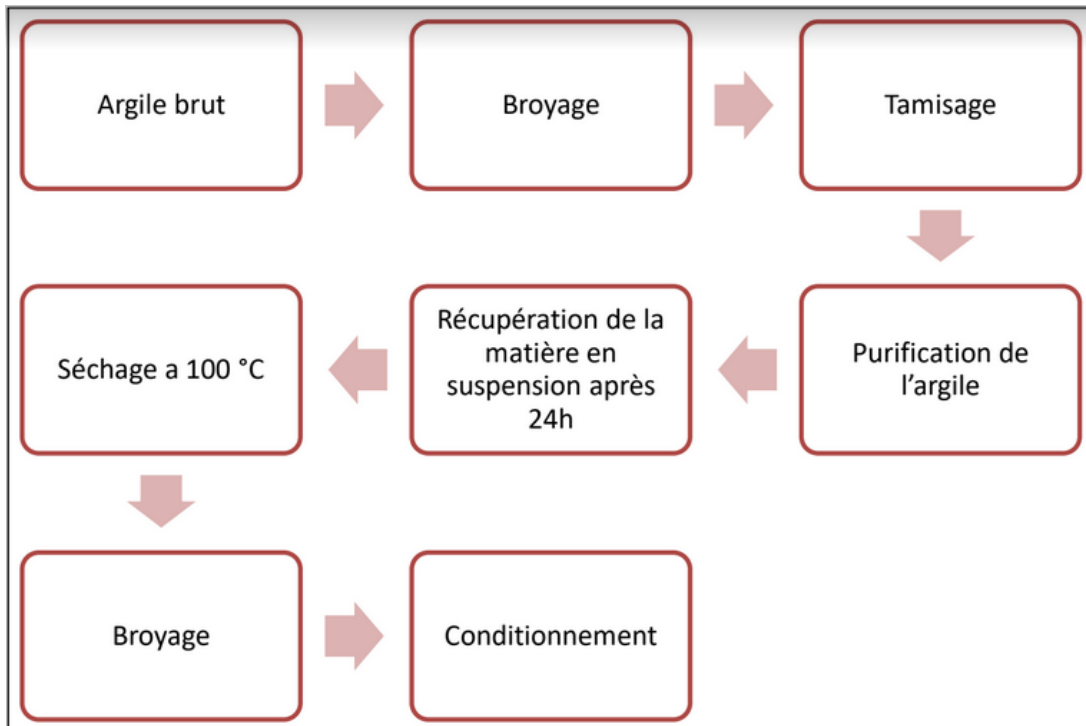


Figure IV.19. schéma du traitement préliminaire de l'argile.

#### IV.3.3.4 Préparation de la bentonite sodique

Pour obtenir une bentonite sodique noté (Mnt—Na) nous devons préparer une solution NaCl 0,5 molaire qui on lui ajoute 60g de bentonite purifiée, on laisse le mélange sous agitation durant 24 h, puis on laisse le décanter pour une 24 h.

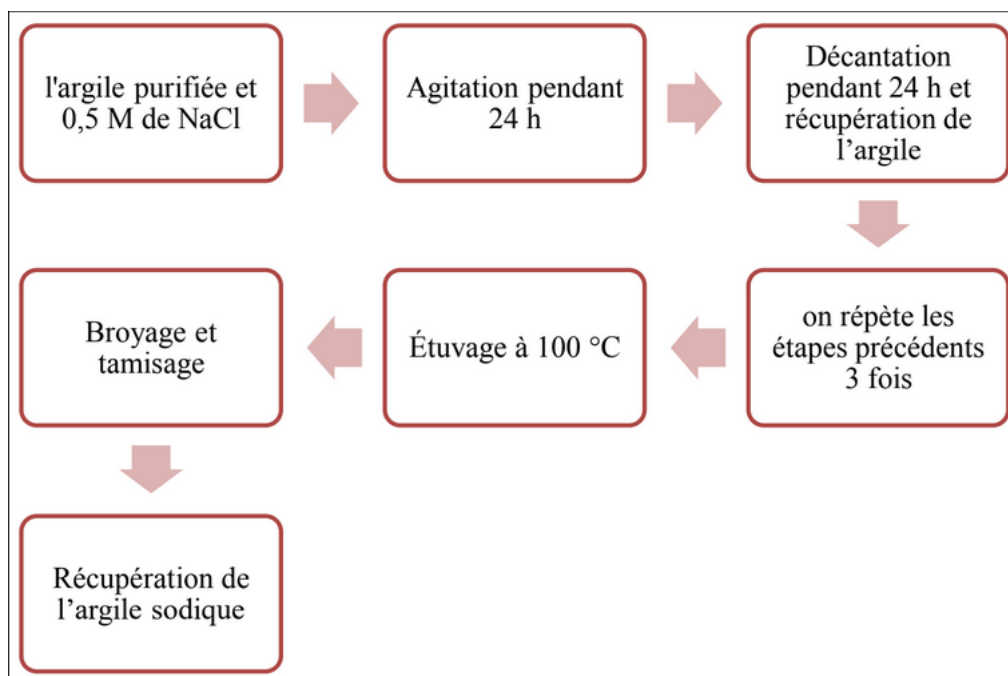


Figure IV.20. Schéma récapitulatif du traitement sodique de l'argile.

### IV.3.3.5 Lavage, rinçage et séchage de l'argile

Après la décantation de la bentonite sodique, il est nécessaire d'éliminer définitivement tous les ions chlorures  $\text{Cl}^-$  qui se trouve dans la partie supérieur de béccher sous forme d'un précipité  $\text{KCl}$  ayant une couleur blanche on faisant subir à notre bentonite une série de lavage intensif qui va de 6 à 7 lavages ; pour cela nous devons tout d'abord verser le surnagent du béccher qui c'est décanter dans l'étape précédente et puis complète le béccher avec de l'eau distillé jusqu'à ce que on atteint la graduation 2000ml. On met le tout sous agitation durant 15 minutes après arrêt totale de l'agitation on laisse le béccher se décanté durant un quart d'heure et on recommence la même opération qu'auparavant jusqu'à ce qu'on réalise 7 lavages d'affiler.

## IV.4. Techniques

### IV.4.1 Détermination de la conductivité électrique

Plusieurs mécanismes de conduction d'électricité dans la Pani ont été proposés, et qui ne seront pas détaillé dans ce travail. Dans nos travaille on a utilisé pour mesuré la conductivité la méthode directe avec le conductimètre



Figure IV.21. Mesure de la conductivité

#### ❖ Mode opératoire :

- ✓ Préparation des solutions avec le solvant sous agitation;
- ✓ Rincer plusieurs fois la cellule à conductivité avec de l'eau distillée;

- ✓ Mettre l'électrode dans la solution et on note le résultat afficher;
- ✓ Effectuer trois mesures sur chaque échantillon;
- ✓ Les résultats sont par la moyenne des trois valeurs d'essai.

#### IV.4.2. Le Microscope électronique a balayage (MEB)

L'observation avec microscope électronique a balayage de type PHILIPS ESEM XL 30, équipé d'un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), de nos échantillons ont été effectués au sein de centre de recherche en technologie industrielle CRTI a stif. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

##### ❖ Protocole Expérimentale

Les trois échantillons doivent être préparés dans une presse afin d'avoir la meilleure planéité possible. Ensuite on les découpe en petit morceau de dimension relativement modeste de 1cm a 2cm et puis les trois échantillons doivent d'être métallisés on les attachant a un scotch de carbone car nos échantillon sont des isolant électrique et cela avant de les faire analyser. Ensuite les échantillons seront positionnés en-dessous d'un canon d'électrons et vont être bombardés avec un faisceau d'électrons cela va générer un signal électrique qui va être amplifié par la suite et qui va être traduit en une image à l'échelle de l'ordre de 10nm.



Figure IV.22. Le Microscope électronique a balayage

### IV.4.3 Spectrophotométrie UV-VIS :

#### Principe :

Est une technique d'analyse optique qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux Avec une longueur d'onde prédéterminée. Lors qu'il passe par le liquide, une partie du rayonnement est absorbée par les molécules du liquide tandis que la partie restante est transmise. La loi de Beer-Lambert donnée par la relation permet de lier l'intensité d'absorption à la Concentration :

$$\log (I_0 / I) = \varepsilon L C \text{ EQ III.1}$$

$I_0$  : l'intensité du faisceau incident,  $I$  : l'intensité du faisceau émergent,

$C$  : la concentration de la solution à analyser,

$\varepsilon$ : le coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde).  $L$  : l'épaisseur de la cuve (1 cm).

On appelle absorbance ( $A$ ) ou densité optique, l'expression  $\log I_0/I$  ; ainsi l'équation

$$A = \varepsilon L C \text{ EQ III.2}$$

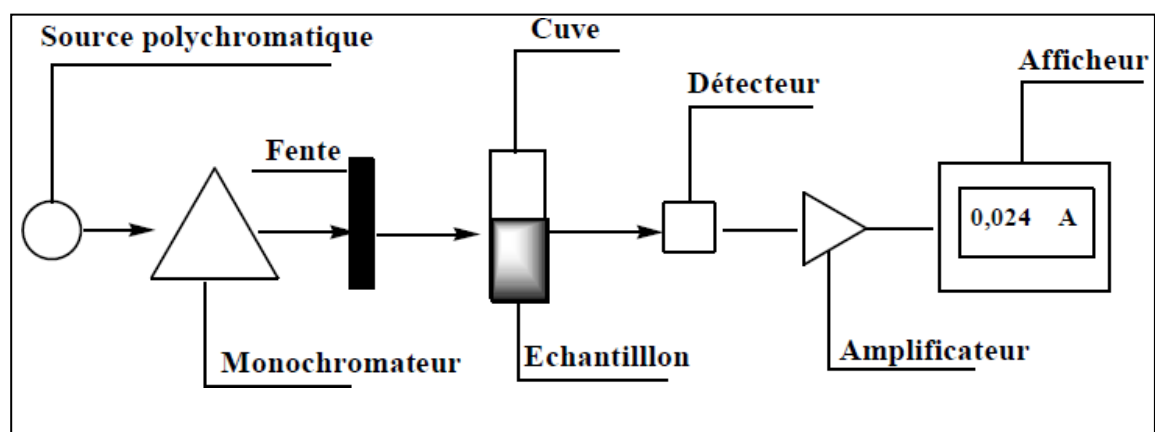
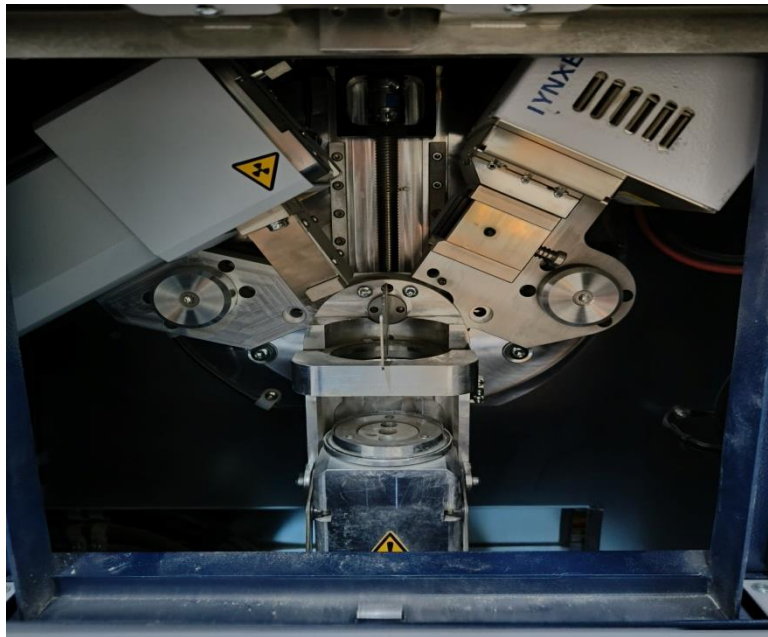


Figure IV.23. Schéma de principe du spectrophotomètre

#### IV.4.4. Diffraction des rayons X(DRX)

##### Principe :

La diffraction des rayons X est la méthode la plus efficace et la plus simple pour caractériser rapidement un composé cristallisé. La structure cristalline d'un matériau se caractérise par une maille élémentaire donnant des familles de plans parallèles et équidistants, les plans réticulaires (hkl). La distance entre les plans d'une même famille est appelée la distance inter réticulaire  $d_{hkl}$ . Les distances de chaque famille de plans (hkl) sont la signature d'une phase et elles peuvent être mesurées par diffraction de rayon X.



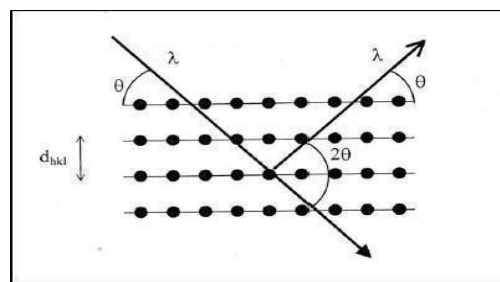
**Figure IV.24.** Schéma de principe du spectrophotomètre

Lorsqu'un faisceau parallèle de rayon X monochromatique arrive en incidence  $\theta$  sur les plans cristallins, il est diffracté par une famille de plans réticulaires lorsque la condition de Bragg est réalisée.

Relation de Bragg :

$$\text{Où: } 2d_{hkl}\sin \theta = n \lambda$$

- $d_{hkl}$  : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques;
- $\lambda$  : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X;
- $\theta$ : angle de Bragg
- $n$ : ordre de réflexion (nombre entier) dans la famille de plans parallèles



**Figure IV.25.** Famille de plans cristallins en condition de Bragg

Si une radiation est envoyée, de longueur d'onde  $\lambda$ , sur un réseau cristallin et si une réflexion est détectée à l'angle  $2\theta$ , l'équation de Bragg permet de déterminer la distance inter-réticulaire et donc la famille de plans qui diffractent.

La méthode générale consiste à bombarder des échantillons avec des rayons X, et à retenir l'intensité de rayons X qui sont diffusés selon l'orientation dans l'espace. La connaissance des angles  $\theta$  et l'intensité des pics nous permet alors d'obtenir une série de valeurs  $d$   $\{h, k, l\}$  qui constitue la signature d'un solide cristallisé. Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller, on peut donc indiquer les pics de diffractions indices.

Cette méthode d'analyse permet de caractériser l'arrangement des couches d'atomes au sein de cristaux. Cependant, cette technique ne peut généralement pas permettre d'identifier des composés amorphes.

#### IV.4.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) :

L'absorption varie avec la longueur d'onde de la lumière ; elle atteint un maximum à une Longueur (max) pour laquelle la sensibilité est la plus grande et les fluctuations sont les moins importantes. La concentration pour une épaisseur donnée est inversement liée à l'absorption, qui est la mesure la plus utilisée. Le domaine de la validité de la méthode, qui est déterminé par l'étalonnage, est le seul domaine de concentration dans lequel la loi de Beer-Lambert est linéaire. Dans notre étude, l'analyse spectrophotométrique UV-vis est utilisée pour déterminer le dosage des agents colorants dans la phase aqueuse ainsi que pour évaluer les pigments libérés par la biomasse.

##### IV.4.5.1. Définition :

Le fondement de la spectroscopie infrarouge transformée de Fourier (FTIR), également connue sous le nom de Spectroscopie transformée de Fourier à Infrarouges, est l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Il permet la détection des vibrations typiques des liaisons chimiques ainsi que l'identification des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

##### IV.4.5.1. Principe de la spectroscopie IR-TF:

L'analyse est effectuée à l'aide d'un spectroscope de transformation de Fourier, qui envoie un rayonnement infrarouge sur l'échantillon et mesure les longueurs d'onde et les intensités de l'absorption. Le diagramme d'un spectroscope transformé de Fourier est montré dans la Figure III.9.

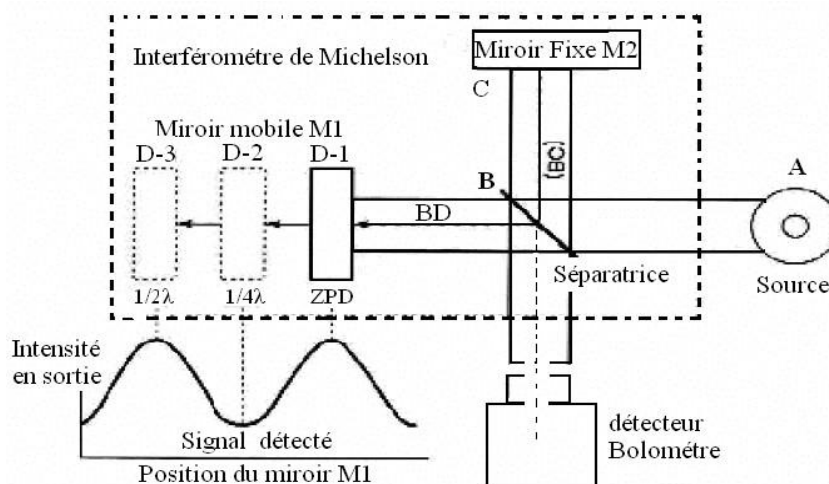


Figure IV.26. Principe de fonctionnement de la spectroscopie IR-TF

Un faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé dans un interféromètre de Michelson, qui module chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans un interféromètre, un faisceau de lumière frappe un séparateur. La moitié du faisceau est dirigée vers un miroir fixe et le reste passe à travers un séparateur de faisceau vers un miroir mobile. Selon la position du miroir mobile, la recombinaison des deux faisceaux se traduit par des interférences destructives ou constructives. Le faisceau modulé est réfléchi par deux miroirs sur l'échantillon, où l'absorption se produit. Le faisceau atteint alors un détecteur et est converti en un signal électrique. Les matériaux d'une composition chimique et d'une structure particulière correspondent donc à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques qui permettent d'identifier le matériau.

# Chapitre V

## RESULTAT ET DISCUSSION

### V.1. Introduction :

L'ensemble du travail a été réalisé au niveau du laboratoire de l'université de Skikda, laboratoire de l'université de Jijel, centre de recherche en technologie industrielle CRTI a Stif et le groupe industriel des ciments d'Algérie GICA Hedjar el soude . il a été mené en quatre étapes :

1. Extraction
2. Préparations des argiles
3. Synthèse chimique de la polyaniline
4. Dopage et caractérisation.

### V.2. Détermination de rendement de l'extrait

Le rendement d'une extraction se calcule par le rapport entre la masse d'extrait obtenue et la masse de la matière première végétale ( la poudre) . le rendement exprime en pourcentage est calcule par la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{m(\text{extrait})}{m(\text{poudre})} \cdot 100$$

R : rendement de l'extrait en %

m (extrait) : masse de l'extrait en (g)

m( poudre) : masse de la matière végétale en (g)

$$R(\%) = \frac{10.66}{100} \cdot 100$$

le rendement de l'extraction est : 41%

### V.3. Détermination de rendement de réaction de synthèse de PANi

Le rendement de cette réaction est obtenu par la relation suivante :

$$P(\%) = \frac{m_0 - m_f}{m_f} \cdot 100$$

P: rendement de la synthèse en %

M<sub>0</sub> : masse monomère aniline en (g)

m<sub>f</sub> : masse de polymère polyaniline (g)

le rendement de la synthèse est 10.38%

#### V.4. les charges d'extrait et d'argile dopé :

pour le dopage de le polyaniline on a utilisé les charges suivants :

**Tableau V.1.**les charges utilise dans le dopage de poly-aniline

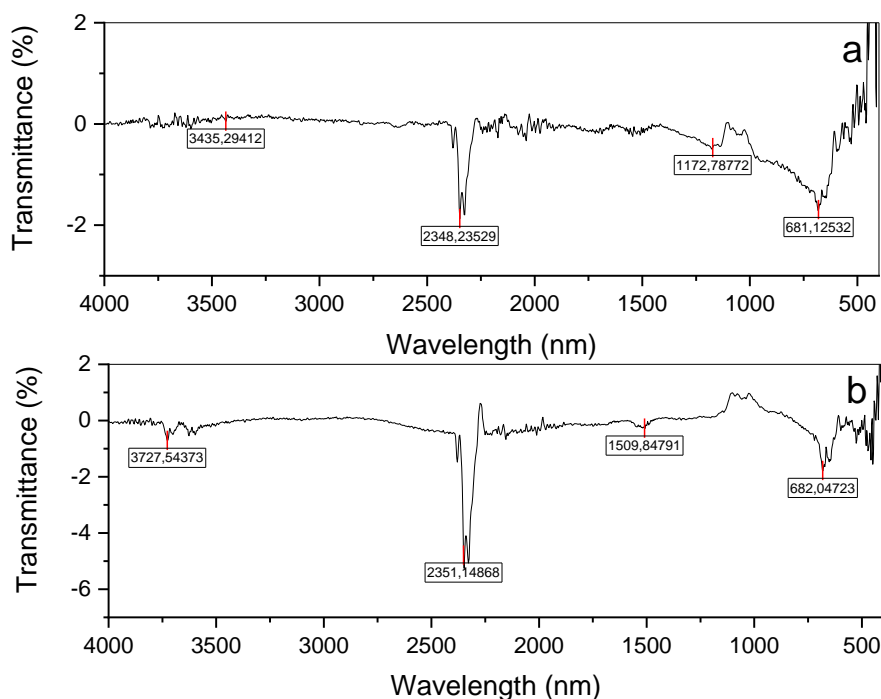
Echantillon	La charge dopé
PA01	<b>Polyaniline vierge</b>
PA02	<b>PANi/5% d'argile brut</b>
PA03	<b>PANi /5% d'argile sodique</b>
PA04	<b>PANi /5% d'argile purifié</b>
PA05	<b>PANi /1.5% d'extrait</b>
PA06	<b>PANi / 1% d'extrait</b>
PA07	<b>PANi / 1.5% d'extrait+5% d'argile purifié</b>
PA08	<b>PANi / 1 % d'extrait+5% d'argile purifié</b>
PA09	<b>PANi / 1.5% d'extrait+5% d'argile sodique</b>
PA10	<b>PANi / 1% d'extrait+5% d'argile sodique</b>

#### V .5.Caractérisation par spectroscopie IRTF

Le PANi a été synthétisé chimiquement par polymérisation oxydative. Une solution de monomère a été préparée par ajouter l'aniline dans d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) . Ensuite, la poudre de persulfate d'ammonium (APS) a été mélangée avec une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>pour former le solution d'initiateur. Les solutions de monomère et d'initiateur ont ensuite été simultanément déposées dans un réacteur verre et le mélange a été agité pendant 1 h à température égale 0. Le débit de la solution a été contrôlé pour obtenir un

mélange homogène. La transformation de la solution en une couleur vert noirâtre indique la formation de PANi.

La spectroscopie IRTF permet de caractériser les groupements fonctionnels dans la poly-aniline et le composite, en identifiant leurs bandes d'absorption caractéristiques. Elle permet aussi de détecter le déplacement de leurs valeurs une fois mélangés. Cette variation peut être due à des modifications chimiques ou physiques induites par les interactions.



**Figure V.1.** Spectres FTIR de PA01(a) et PA02(b)

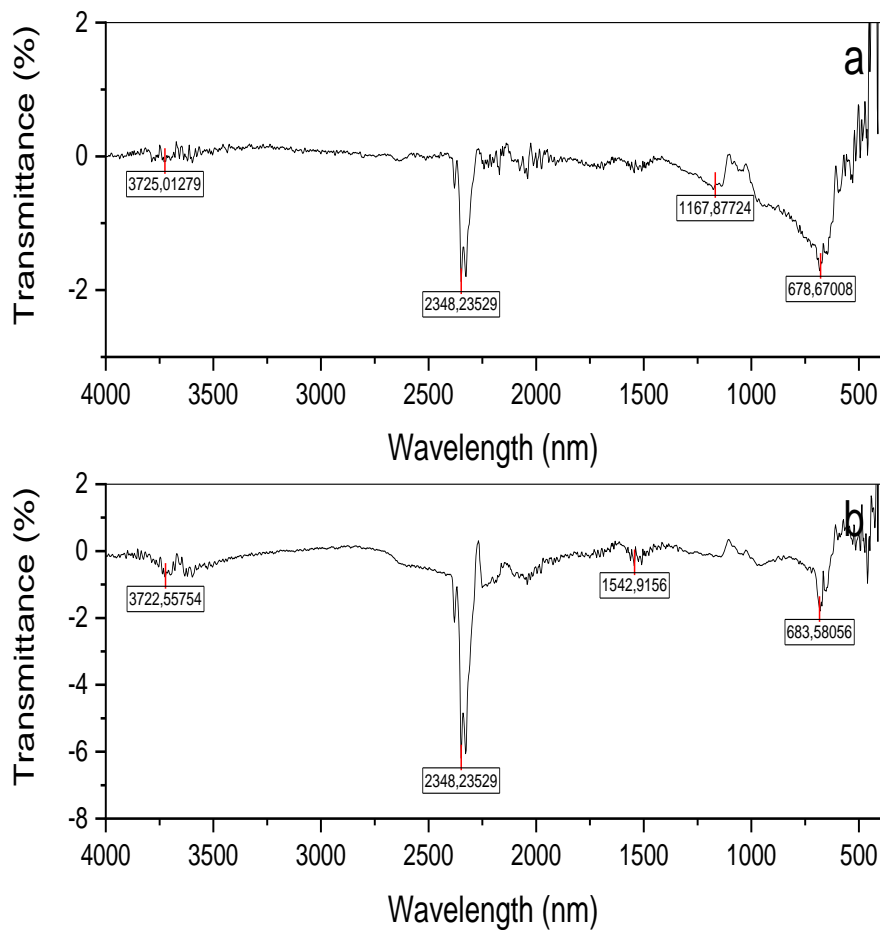
**Tableau V.2.** Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de PA01 et PA02

Nombre d'onde cm-1	3436	2349	1510	1176	681
Groupe	N-H	(N-H) <sup>+</sup>	C=C <sub>aromat</sub>	C <sub>tét</sub> =O	benzène monosubstitué

Le spectre infrarouge de polyaniline PA2 présente un bande de vibration à  $1173\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration d'étirement C=N dans l'anneau quinoïde. La bande d'absorption forte à  $2349\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'amine insaturée  $\nu(\text{N-H})^+$ .

La bande d'absorption au  $682\text{ cm}^{-1}$  attribuée au groupement benzène monosubstitué

L'étude par spectroscopie FT-IR des nanocomposites PA02, PA03 et PA05 sont illustrées aux figures (V.1 -V.2 -V.3)



**Figure V.2.** Spectres FTIR de PA01(a) et PA03(b)

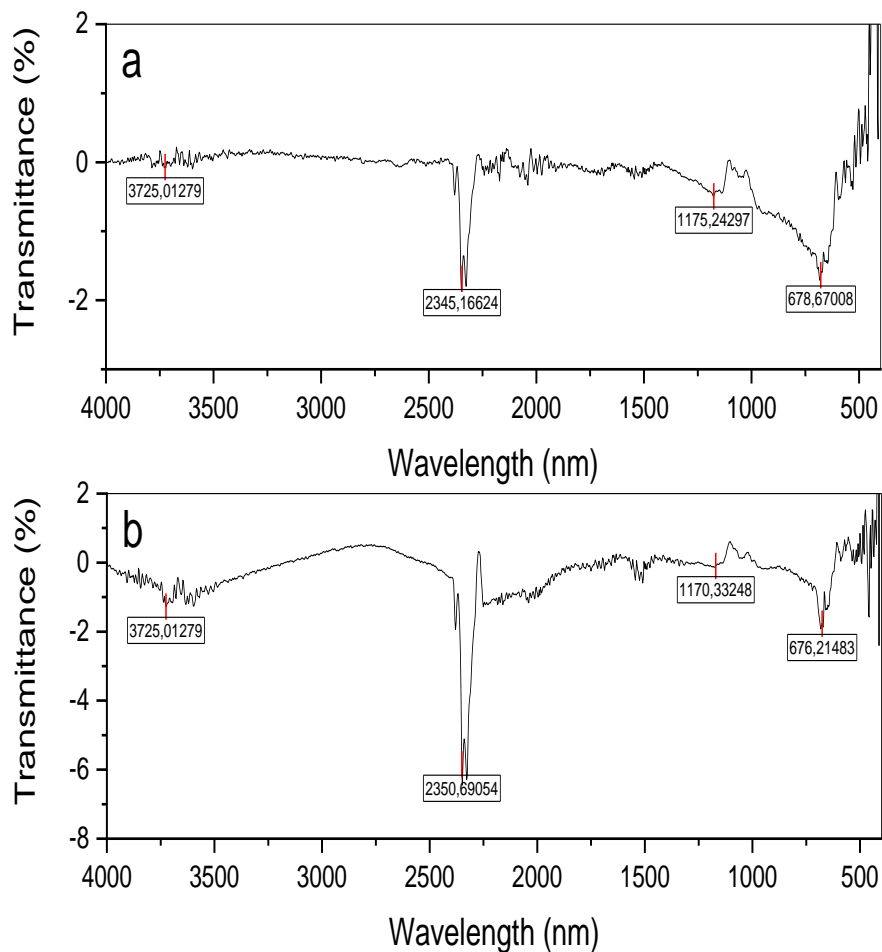


Figure V.3. Spectres FTIR de PA01(a) et PA04(b)

Tableau V.3. Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de PA01 et PA04

Nombre d'onde cm-1	3725	2349	1173	682
Groupement	N-H	(N-H) <sup>+</sup>	benzène monosubstitué	Sio

➤ Dans les spectres PAN02 , 03 et 04 plus les pics d absorptions de PA2; il y a un nouveau pic vers 3725 cm -1 attribué à la vibration d'étirement N-H du groupe amino de la polyaniline

On remarque aussi l'augmentation de l'intensité de pics de  $2350\text{ cm}^{-1}$  cette augmentation est due à la présence de l'argile comme une source de les électrons

Les pics à  $1542\text{ cm}^{-1}$  sont dus à la vibration d'étirement C=C de l'anneau benzénoïde et à la vibration d'étirement C=C de l'anneau quinoïde, qui sont tous deux caractéristiques de PANi.

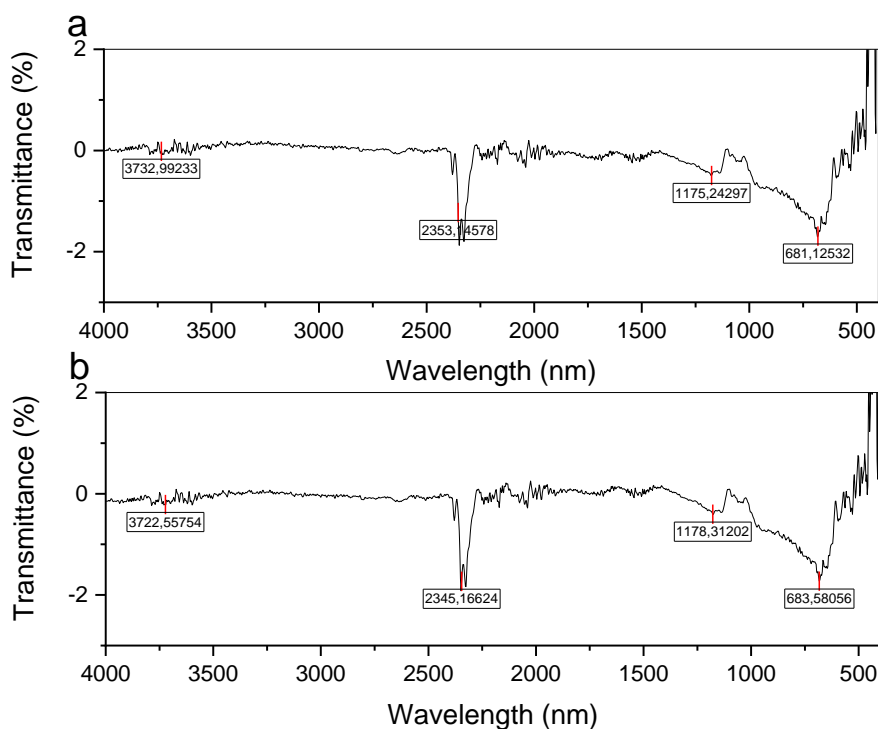


Figure V.4. Spectres FTIR de PA01(a) et PA05(b)

Tableau V.4. Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de PA01 et PA05

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	3732	2353	1176	681
Groupe	N-H	(N-H) <sup>+</sup>	C <sub>tét</sub> =O	benzène monosubstitué

le spectre infrarouge de pani / 1.5 ppc extrait presque identique à ce de pani vierge, sauf que l'intensité de pic 2348 de groupe (NH)<sup>+</sup> augmente ceci due à la structure insaturée de l'extrait (C=C). Cette structure est confirmée par la présence de pics  $1510\text{ cm}^{-1}$  attribuée au (C=C) présente dans le spectre.

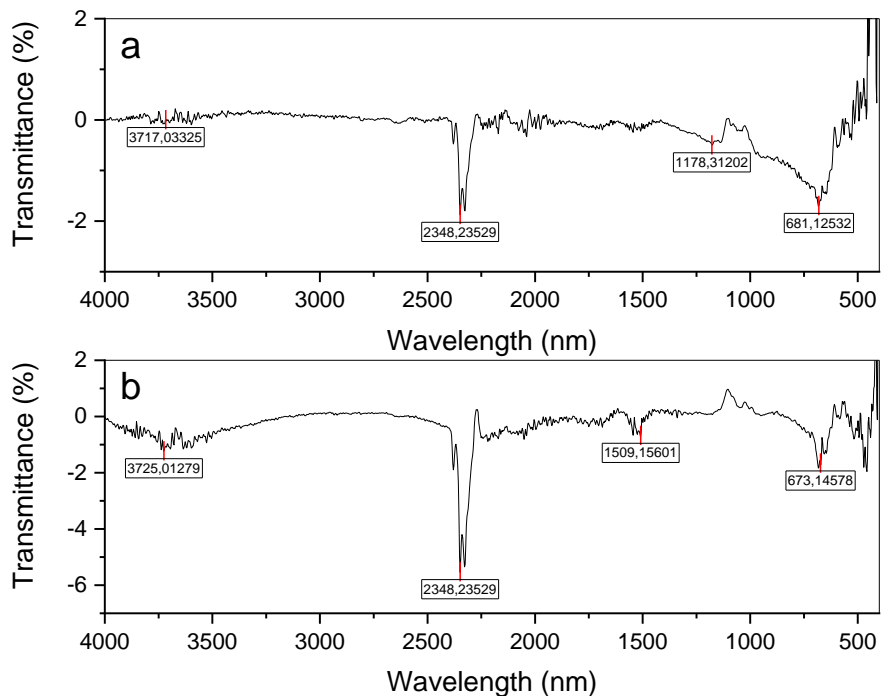


Figure V.5. Spectres FTIR de PA01(a) et PA06(b)

Tableau V.5. Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de PA01 et PA06

Nombre d'onde cm-1	3717	2348	1510	1176	681
Groupement	<b>N-H</b>	(N-H) <sup>+</sup>	C=C <sub>aromat</sub>	<b>benzène monosubstitué</b>	<b>Sio</b>

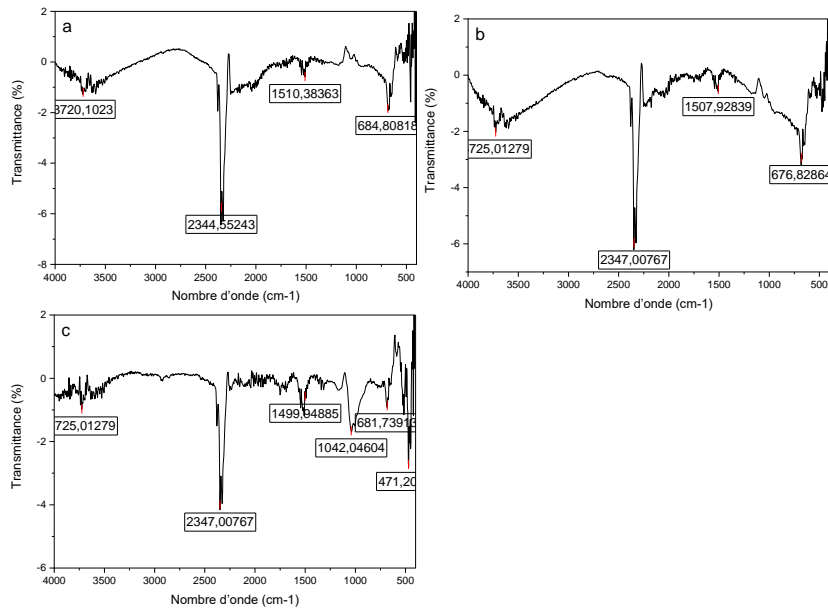


Figure V.6. Spectres FTIR de PA04(a) et PA05(b). PA07(c).

Tableau V.6. Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de PA04, PA05 et PA07

Nombre d'onde cm-1	3725	2347	1512	1176	681
Groupement	N-H	(N-H) <sup>+</sup>	C=C <sub>aromat</sub>	C <sub>tét</sub> =O	benzène monosubstitué

d'après la figure (V.6) on observe un apparitions des nouveaux pic a 1176 et 470 liées aux groupe Si-o-c et Si-o de l'argile, ainsi on remarque la réduction de l'intensité de pic a 2347. ceci est due au les groupements Si- o ( négative) de l'argile qui stabilise l' NH<sup>+</sup> .

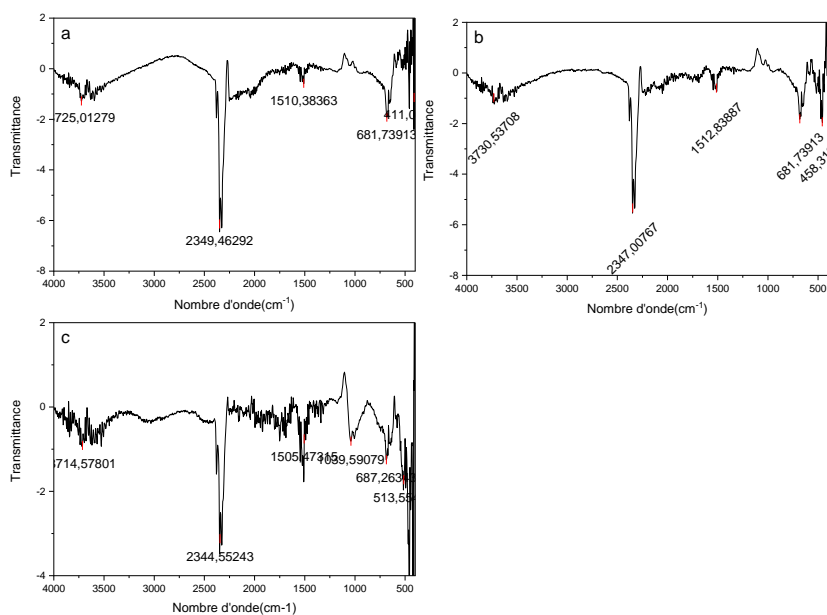


Figure V.7. Spectres FTIR de PA04(a) et PA06(b) PA08(c)

Tableau V.7. Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de PA04, PA06 et PA08

Nombre d'onde cm-1	3725	2347	1512	1176	681	1917
Groupe	N-H	(N-H) <sup>+</sup>	C=C <sub>aromat</sub>	C <sub>tét</sub> =O	benzène monosubstitué	R-N=C=S

La même remarque pour les polyaniline préparé par l'addition de 1% de l'extrait ceci due aux la stabilisation de l'intensité de l'extrait par la présence de l'argile .

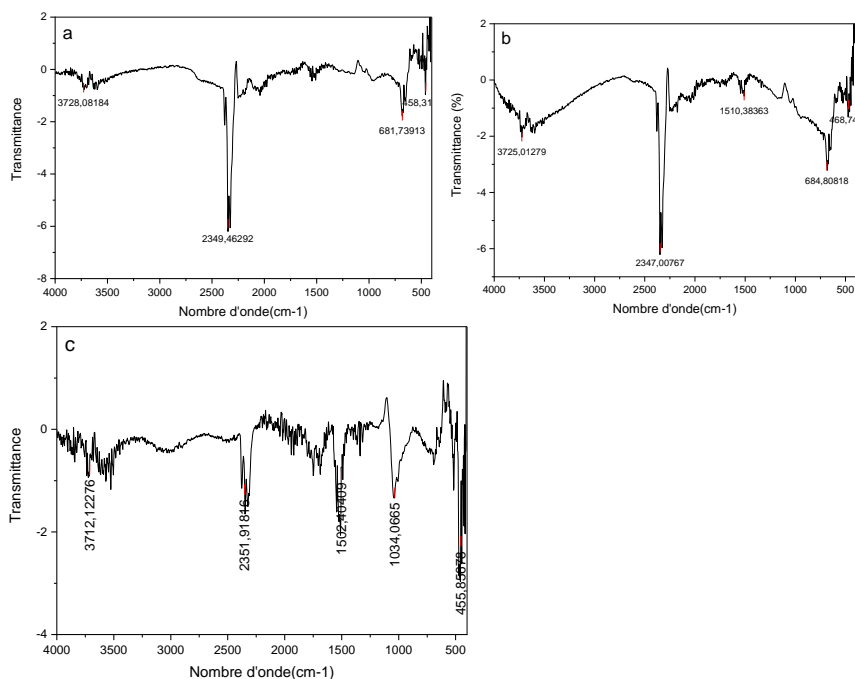


Figure V.8. Spectres FTIR de PA03(a) et PA05(b) PA09(c)

Tableau V.8. Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de PA03, PA05 et PA09

Nombre d'onde cm-1	3725	2347	1512	1076	681
Groupe	N-H	(N-H) <sup>+</sup>	C=C <sub>aromat</sub>	C <sub>tét</sub> =O	benzène monosubstitué

✚ La même remarque pour l'argile sodique il y a toujours la diminution de l'intensité de pics (2347 cm<sup>-1</sup>) par l'addition de l'extrait et l'argile .

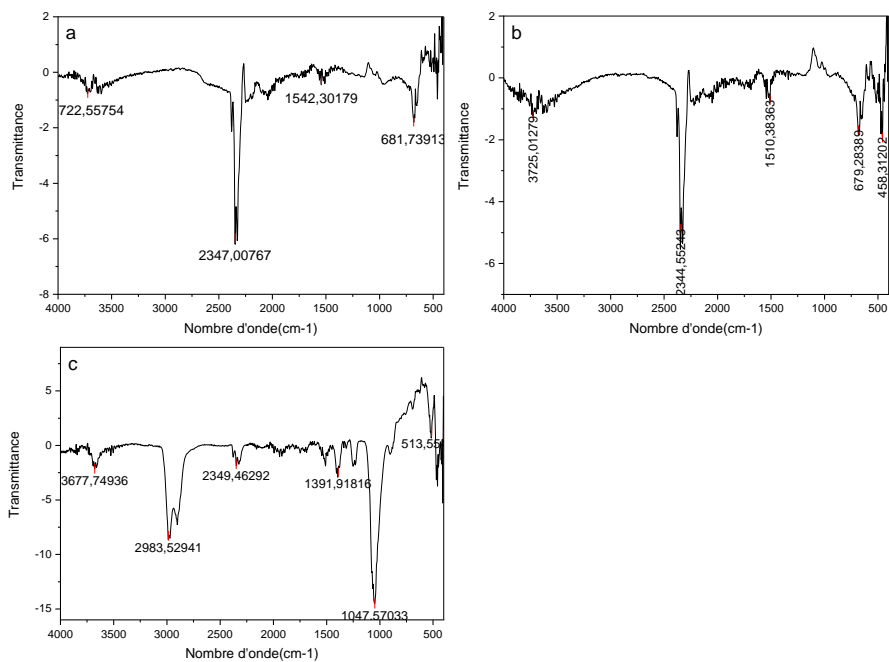


Figure V.9. Spectres FTIR de PA03(a) et PA06(b) PA10(c)

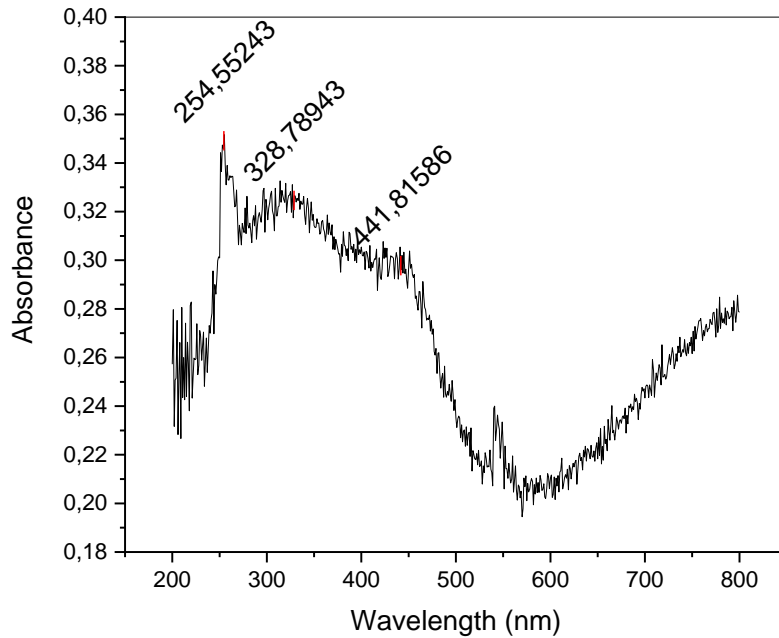
Tableau V.9. Attribution des groupes de liaisons et des bandes d'absorptions des vibrations de PA03, PA06 et PA10

Nombre d'onde cm-1	3677	2984	2350	1503	1391	697
Groupe	N-H	C=CH <sub>2</sub>	C=C <sub>aromat</sub>	C=C <sub>aromat</sub>	aliphatiques	benzène monosubstitué

✚ Dans la figure (V.9) on observe un changement total de la structure de polyaniline, la diminution progressive de l'intensité de pic à 2350 cm<sup>-1</sup> due à la stabilité de l'anion (NH<sub>2</sub>)<sup>+</sup> par la présence de l'argile sodique (Si O<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>) et l'extrait pour former les liaisons (N-C) à pic apparente 1400 et (C-C) dans la région de 1040.

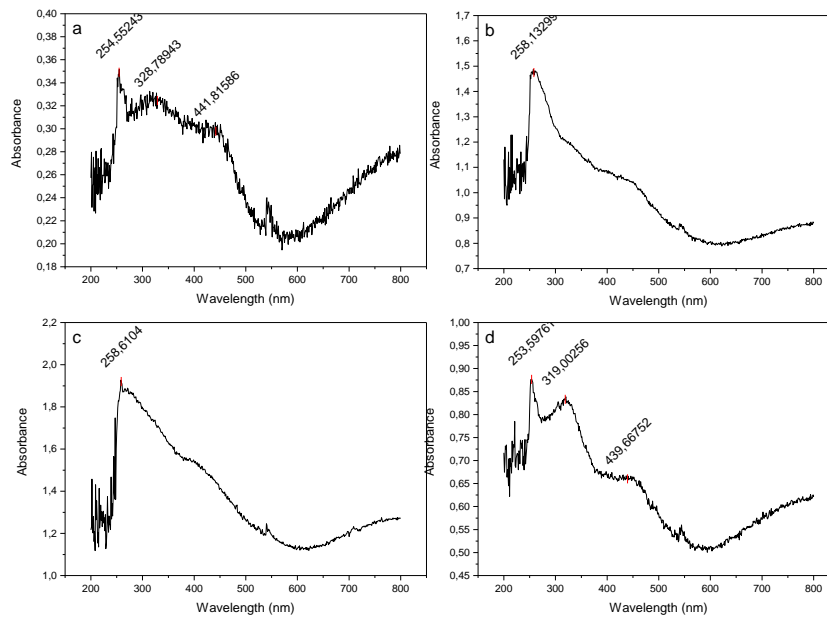
### V.6. Résultats d'analyses UV visible :

Nos différents échantillons ont été étudiés par la spectroscopie UV-visible, les spectres d'absorption optique enregistrés à une longueur d'onde allant de 200 à 800 nm.



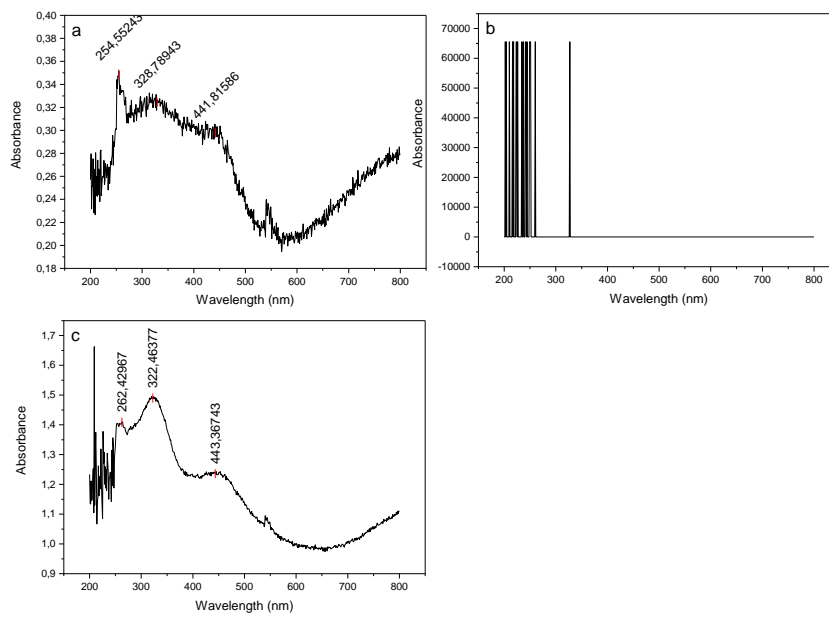
**Figure V.10.** spectre d'absorption optique de la polyaniline vierge

- La figure V.10. représente le spectre d'absorption optique de la polyaniline vierge, nous remarquons la présence de trois bandes d'absorption à 254 nm, 326 nm et à 424 nm



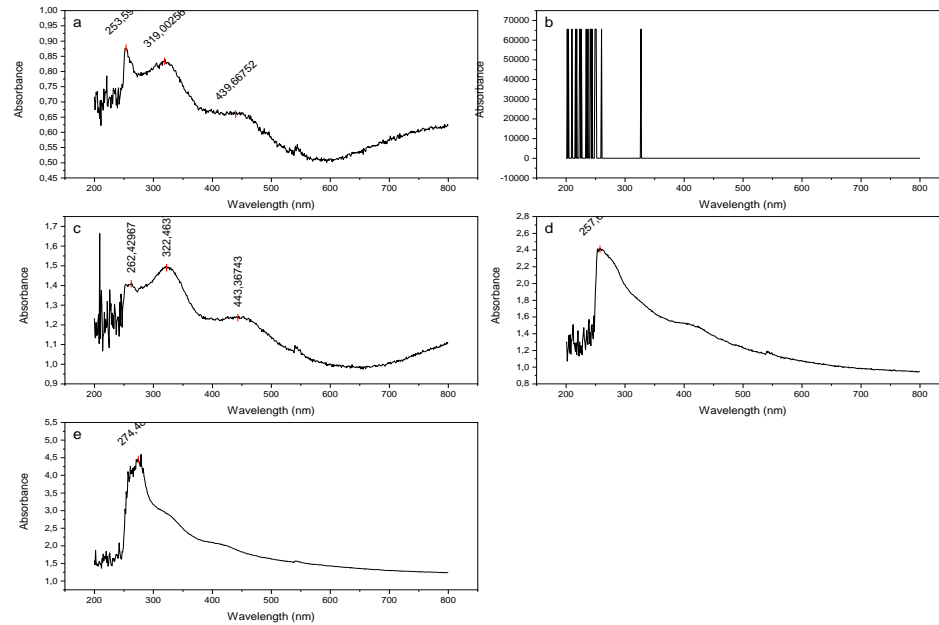
**Figure V.11.** Spectre d'absorption optique de PA01 PA02 PA03 PA04

- ✚ Dans la figure V.11. (spectre de polyaniline + argile brut ) on remarque la présence d'une selle bande d'absorption 257 nm, donc l'absence de deux bandes par rapport à la courbe de polyaniline vierge.
- ✚ Dans le spectre de polyaniline + argile sodique on remarque la présence d'une selle bande d'absorption 257 nm, donc l'absence de deux bandes par rapport à la courbe de polyaniline vierge).
- ✚ Dans le spectre d'absorption optique de la polyaniline /argile purifiée, nous remarquons la présence de trois bandes d'absorption à 253 nm, 318 nm et à 431 nm (presque les mêmes bandes de la polyaniline vierge avec amélioration d'absorption).
- ❖ D'après la courbe on observe que la polyaniline présente 3 pics d'absorption liés ou (C=C) de benzène de l'anthraquinone. L'addition de l'argile soit (sodique brut) on observe un seul pic. Ceci est accordé avec FTIR par contre dans le cas de purifiée la structure est presque la même que celle-ci à l'étape de purification (limitation des impuretés).



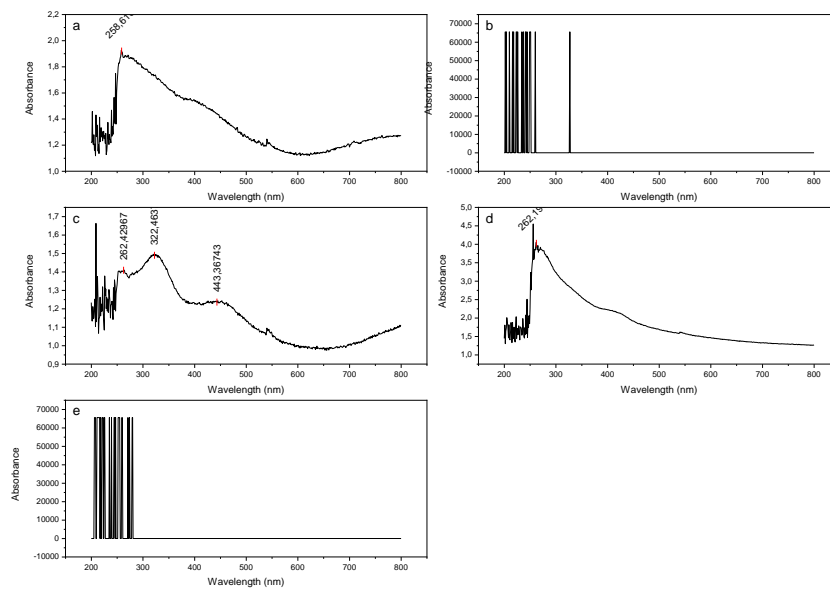
**Figure V.12.** spectre d'absorption optique de PA01 PA05 PA06

- ✚ Dans le spectre d'absorption optique de le polyaniline /extrait 1%, nous remarquons la présence de trois bandes d'absorption à 262 nm, 322 nm et à 442nm.
- ✚ On remarque dans ce spectre l'augmentation de l'absorbance dans les mêmes bandes présentes en pani vierge.
- ❖ Ceci due a les molécules de l'extrait au sein de notre polymère qu' il ya un capacité d'absorbe  
Il ya un changement structurale de pani avec la présence de l'argile et l'extrait



**Figure V.13.** spectre d'absorption optique de PA04(a) PA05(b) PA06(c) PA07(d) PA08(e)

- ✚ Dans la figure V.13 ; le spectre d'absorption optique de le polyaniline /extrait 1.5%/argile purifie , nous remarquons la présence d'une selle bande d'absorption à 256 nm avec une augmentation de l'absorbation par rapport la même bonde de le pani /argile purifie, et l'absence de deux bonde par rapport le spectre de pani/ argile purifie
- ✚ Dans le spectre d'absorption optique de le polyaniline /extrait 1%/argile purifie, nous remarquons la présence d'une selle bande d'absorption à 273 nm avec une augmentation de l'absorbation par rapport la même bonde de le pani /argile purifie, et l'absence de deux bonde par rapport le spectre de pani/argile purifie
- ✚ Dans le spectre d'absorption optique de le polyaniline /extrait 1 %/argile purifie , nous remarquons la présence d'une selle bande d'absorption à 273 nm avec une augmentation de l'absorbation par rapport la même bonde de le pani /extrait1%
- ✚ L'absence de deux bondes par rapport le spectre de pani/ extrait 1%.

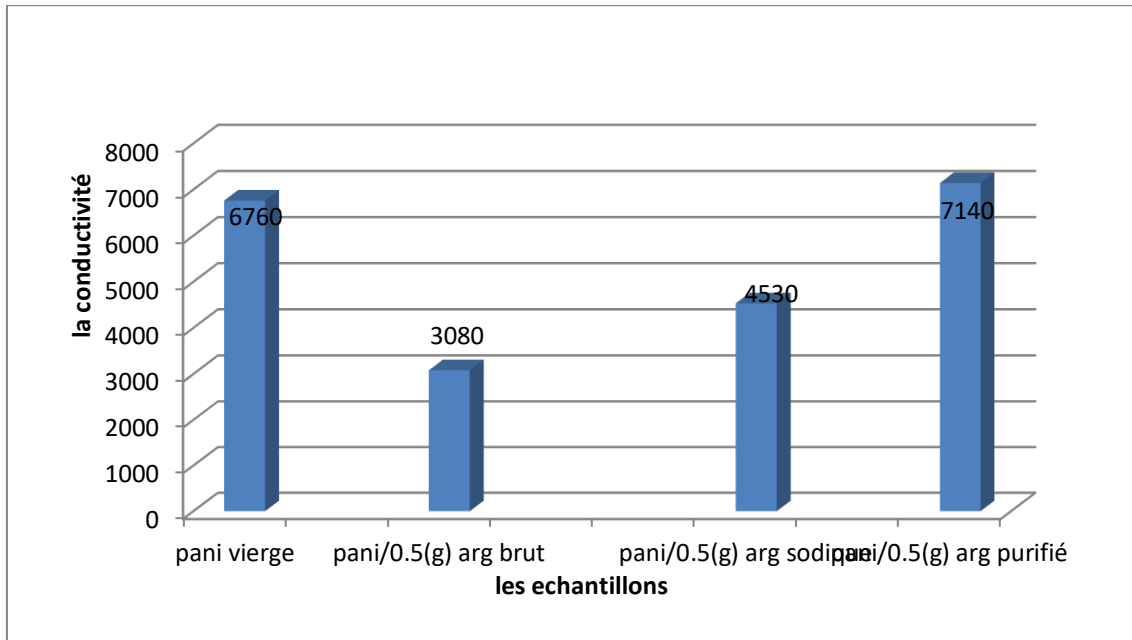


**Figure V.14.** spectre d'absorption optique de PA03(a) PA05(b) PA06(c) PA09(d) PA11(e)

✚ Dans la figure V.14; le spectre d'absorption optique de le polyaniline /extrait 1.5%/argile sodique , nous remarquons la présence d'une selle bande d'absorption à 262 nm avec une augmentation de l'absorption par rapport la même bonde de le pani /argile sodique,

### V.7.Mesure de la conductivité électrique

Les histogrammes si dessus représente les résultats de la mesure de la conductivité électrique :



**Figure V.15.** courbe représente la conductivité en fonction type argile.

- La courbe suivante représente la conductivité en fonction type d'argile ( brut ; purifié ; sodique ) ; on observe la diminution de la conductivité par l'addition d'argile brute et l'argile sodique , par contre la conductivité de pani/ argile purifié est augmente par rapport de pani vierge ceci due au l'étape de purification de l'argile (élimination de cation et les impureté ) cette est en accord avec FTIR.

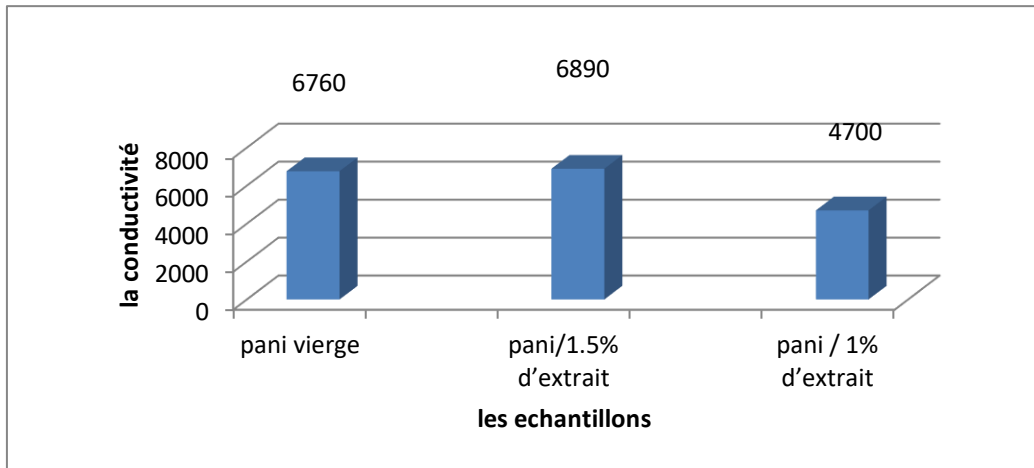


Figure V.16. courbe représente la conductivité en fonction de taux de l'extrait

- La courbe suivante représente la conductivité en fonction de taux de l'extrait (1% et 1.5%), on remarque que la conductivité de pani/ extrait et supérieure a celle de pani vierge .

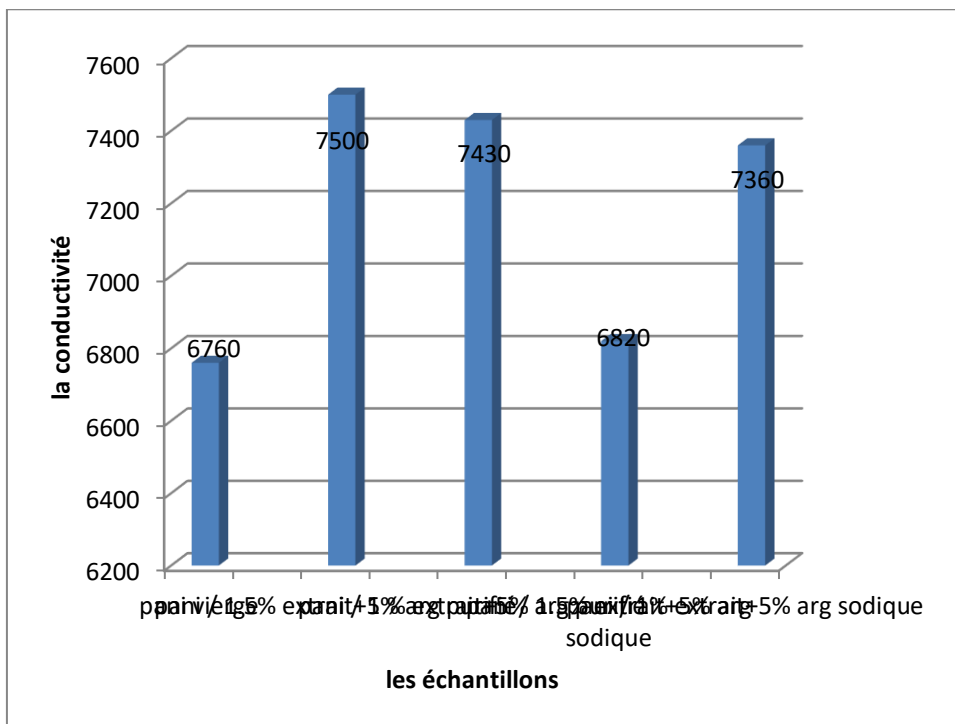
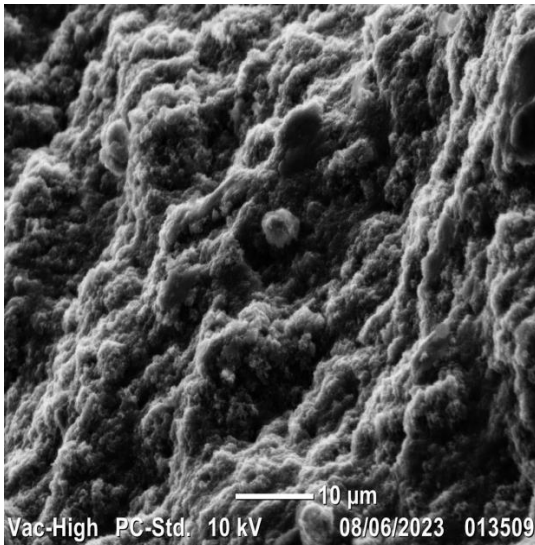


Figure V.17. courbe représente la conductivité en fonction de taux de l'extrait et d'argile.

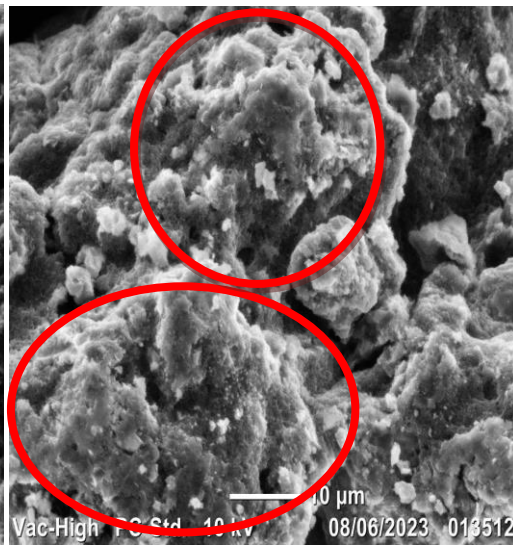
- D'après la courbe on observe que l'addition d'argile et l'extrait augmente la conductivité ceci due à la structure de l'argile (les minéraux) source d'électrons  
Et la structure de l'extrait (insaturé) peut aussi être considérée comme une source d'électron.

### V.8. Résultat de Microscopie électronique à balayage (MEB)

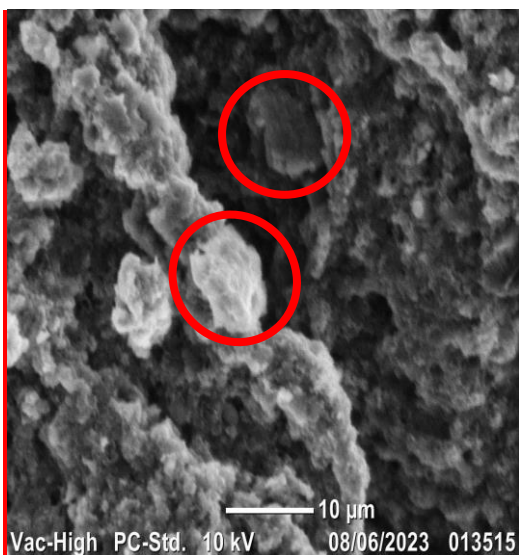
L'observation avec microscope électronique à balayage donne les résultats suivants :



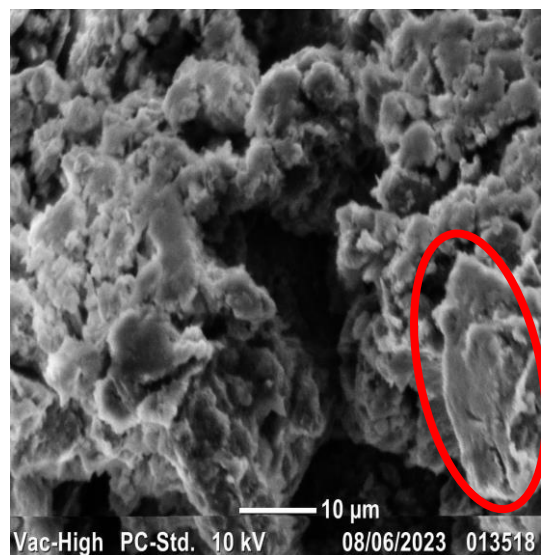
**Figure V.18.** PANi vierge



**Figure V.19.** pani/ argile brut

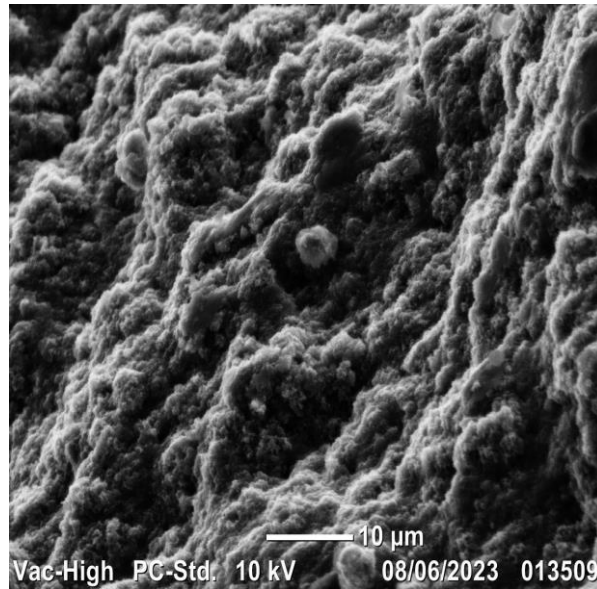


**Figure V.20.** Pani / argile sodique

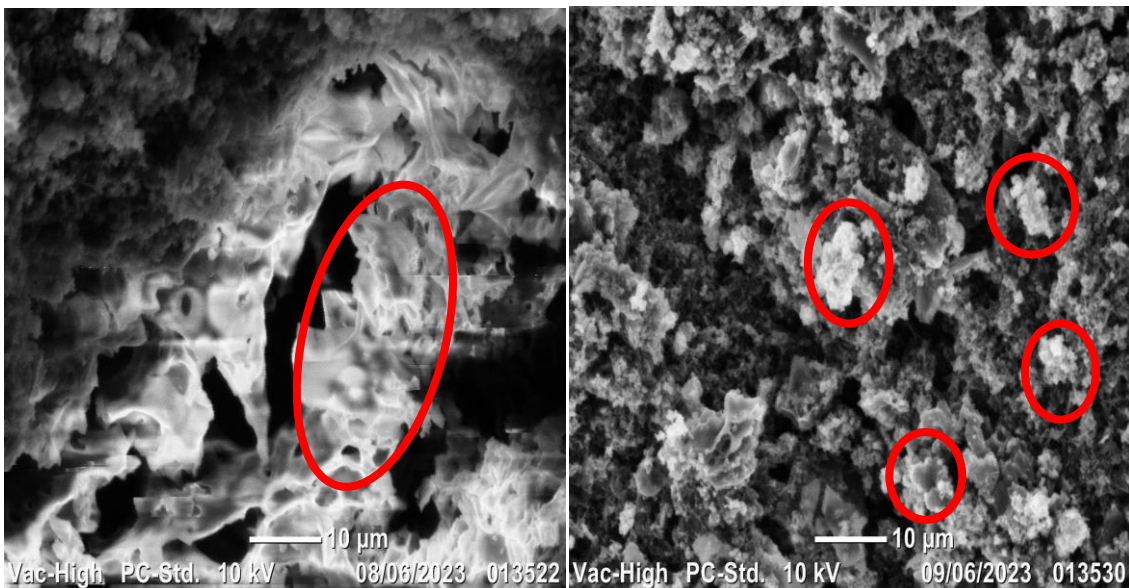


**Figure V.21.** pani/ argile purifiée

- D'après les figure on observe les agrégats d'argile avec taille supérieure a celle de l'argile purifiée , et que la taille de l'argile diminuer pour le cas de pani/ argile sodique ceci due au L'état de dispersion de l'argile sodique .



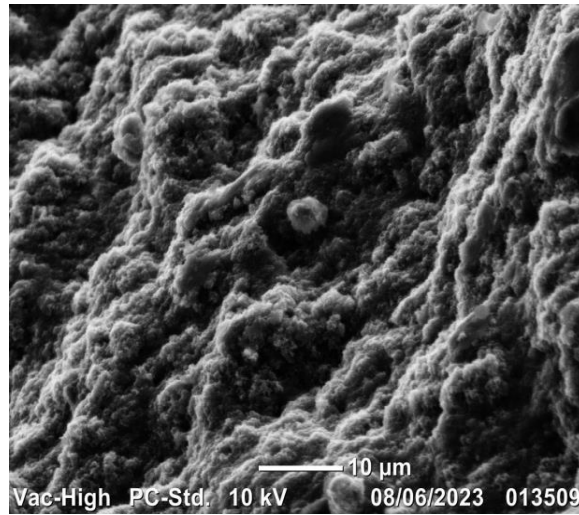
**Figure V.22.** vierge



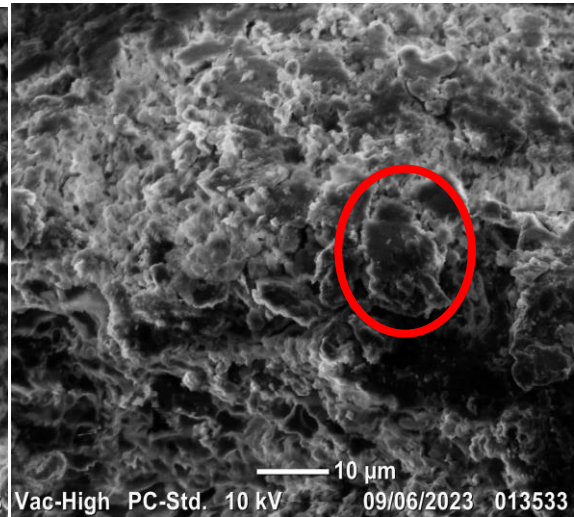
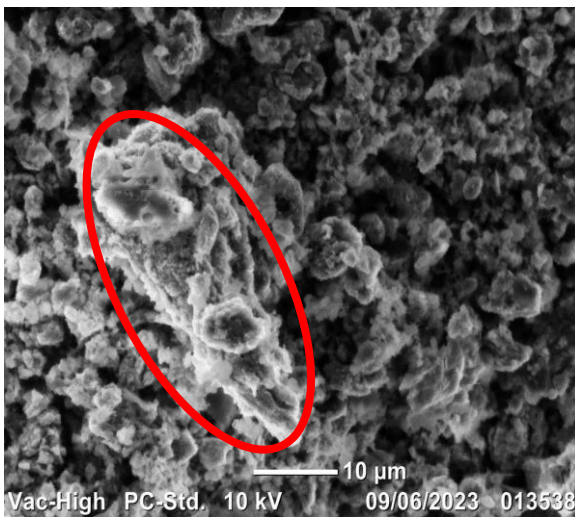
**Figure V.23.** Pani/extrait 1.5%

**Figure V.24.** pani/extrait 1%

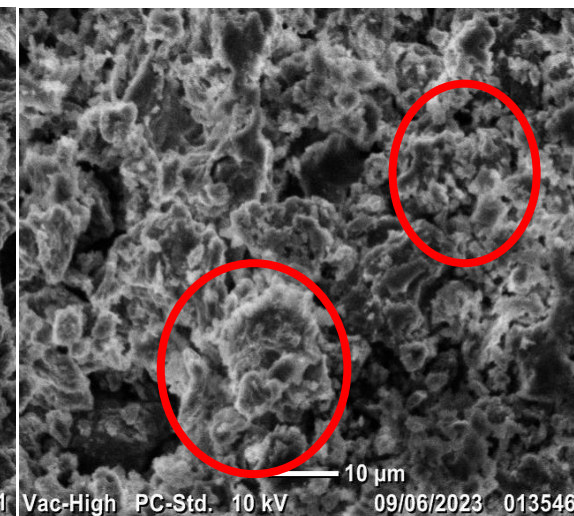
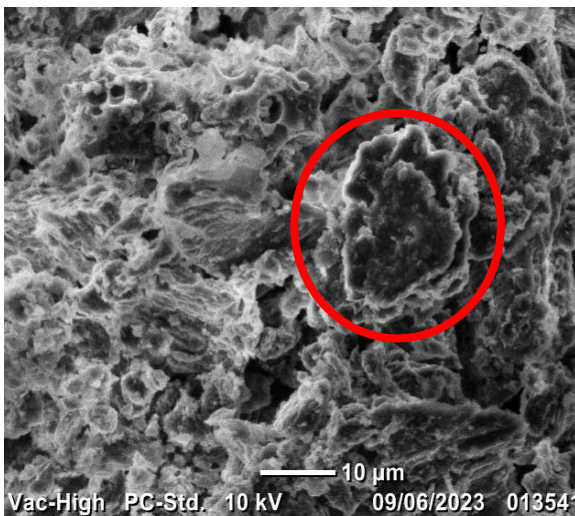
- Les figures montre un morphologie différente dans le cas de l'extrait et que l'augmentation de la charge augmente la taille des particules .



**Figure V.25.** Pani vierge



**Figure V.26.** Pani/extrait 1%/ argile purifie **Figure V.27.** pani/extrait 1.5%/argile purifie

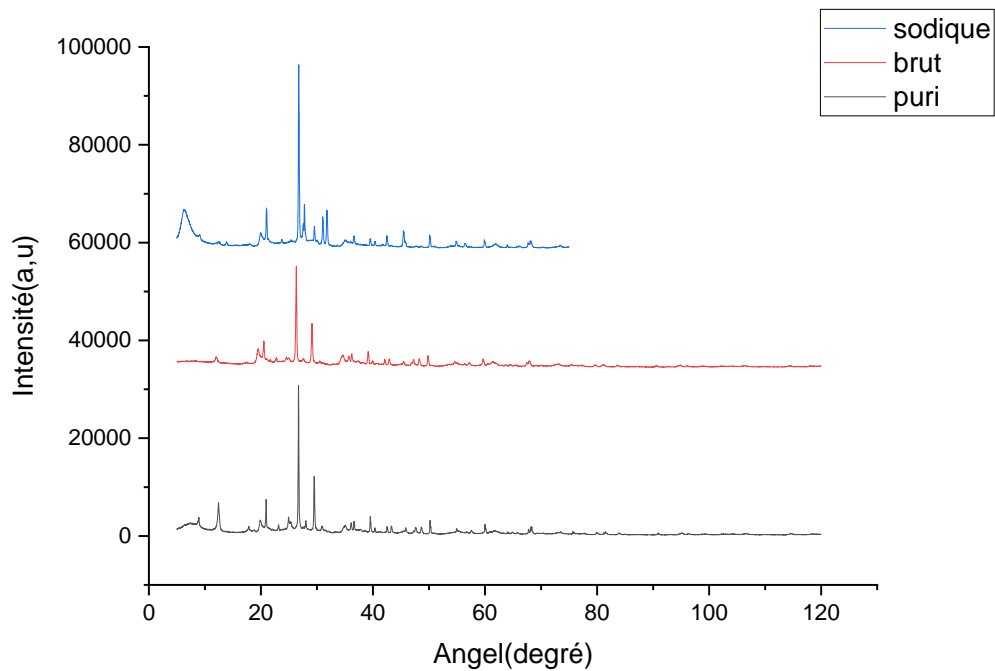


**Figure V.28.** Pani/extrait 1.5%/argile sodique sodique

**Figure V.29.** pani/extrait 1%/ argile sodique

- Dans le cas de pani / argile / extrait ; la présence de l'extrait réduit la taille des particule et l'argile améliore la dispersion.

### V .9.Résultat de Diffraction des rayons X(DRX)



**Figure V.30.** résultat de diffraction des rayons X des argiles (brut, sodique, purifie)

- D'après le spectre on observe que les argile sous tous cristallins , tel que l'étapes de purification et l'échange sodique change la morphologie de l'argile surtout pour  $\text{Na}^+$ , ceci due au la nature cationique de  $\text{Na}^+$  et les interaction crée entre les particule .

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale

Le PANi a été synthétisé chimiquement par polymérisation oxydative en présence de l'argile et l'extrait des noyaux de myrtes. D'après les résultats obtenus on conclut que :

les conditions opératoires sont convenable pour la synthèse de polyaniline conducteur, ceci est bien clair dans les spectres infrarouge par l'apparition de la bande d'absorption forte à  $2349 \text{ cm}^{-1}$  correspond à l'amine insaturée  $\nu(\text{N-H})^+$ .

L'apparition des pics relatifs à la montmorillonite, au l'extrait et celles qui sont relatif au poly aniline dans l'analyse Infra Rouge FTIR fait preuve qu'il y a une bonne homogénéité entre la matrice PANI , l'argile montmorillonite et l'extrait.

Le dopage de PANI avec l'extrait et l'argile montrent que l'addition du les additifs en cour de réaction de polymérisation entraine une augmente remarquable de la conductivité électrique de PANI

**Les conditions expérimentales sélectionnées pour la synthèse de PANI sont les meilleures le plus efficace d'avoir des matériaux conducteurs.**

**La présence de l'extrait et de l'argile ont des effets positifs sur les propriétés des nos polymères.**

**Pour une éventuelle poursuite de ce travail on recommande de faire:**

- Mesurer la masse molaire moyenne  $\overline{Mn}$  de la polyaniline synthétisé par un viscosimètre ;
- Effectué les analyses de RMN ET DRX sur les composites afin de constaté les résultats de UV VISIBLE;
- L'étude des propriétés thermiques par analyse calorimétrique différentielle (DSC);
- Evaluation des interactions charge / polymère par quantification du polymère lié au moyen de la technique d'extraction au solvant.

---

## Résumé

Dans ce travail , la synthèse de la polyaniline a été étudiée avec et sans l'ajout de l'extrait des noyaux de myrtus et d'argile comme agents de dopage pour améliorer les propriétés conductrices de ce polymère. La caractérisation nous offre de bons résultats concernant la propriété étudiée ( l'amélioration de la conductivité électrique).

**Mots clés :** poly aniline ; noyaux des myrtes ; argile ; extrait des noyaux des myrtes ; dopage ; conductivité électrique.

---

## ملخص

في هذا العمل قمنا بإجراء دراسة على متعدد الانيلين مع وبدون إضافة مستخلص نواة نبات الريحان والطين كعوامل مطورة ، وهذا لغرض تحسين الناقلية الكهربائية لهذا البوليمر ؛ يعطينا التوصيف نتائج جيدة على مستوى الخاصية المستهدفة (تحسين الناقلية الكهربائية).  
**الكلمات المفتاحية:** متعدد الانيلين. نواة الريحان. مستخلص نبات الريحان. ؛ الناقلية الكهربائي.

---

## Abstract

in this work, the synthesis of polyaniline was studied with and without the addition of "myrtus communis karnels", " extract" and " clay" as doping agents to improve the conductivity of this polymer . The characterization gives us satisfying results regarding our purpose ( improvement of electrical conductivity).

**Key words :** polyaniline, myrtus communis karnels, clay, myrtus communis karnels extract , doping , electrical conductivity.

---